



**Уральский  
федеральный  
университет**

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

**Физико-  
технологический  
институт**

**В. Б. ГУСЕВА  
А. Ф. ЗАЦЕПИН  
С. О. ЧОЛАХ  
С. Ф. КОНЕВ**

# **ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

**Учебно-методическое пособие**

Министерство образования и науки Российской Федерации

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

**В. Б. Гусева, А. Ф. Зацепин, С. О. Чолах, С. Ф. Конев**

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

*Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве **учебно-методического пособия** для студентов,  
обучающихся по направлениям подготовки  
210100 – Электроника и наноэлектроника,  
190200 – Приборы и методы контроля качества и диагностики*

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2014

УДК 620.179  
ББК 22.344  
П76

Авторы: В. Б. Гусева, А. Ф. Зацепин, С. О. Чолах, С. Ф. Конев

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук Д. В. Иванов (Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук);

завкафедрой физики Уральского государственного горного университета, д-р физ.-мат. наук, проф. И. Г. Коршунов, завкафедрой математики Уральского государственного горного университета, д-р физ.-мат. наук В. Б. Сурнев

Научный редактор – д-р физ.-мат. наук В. А. Важенин

**Применение радиоспектроскопии** для изучения радиационных дефектов в твердых телах : учебно-методическое пособие / В. Б. Гусева [и др.]. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 64 с. ISBN 978-5-7996-1288-7

В настоящем пособии приведены основные сведения о радиационных дефектах в твердых телах, изложены основы их исследования методами радиоспектроскопии, предложены варианты заданий и программа экспериментального исследования радиационно-модифицированных веществ в конденсированном состоянии. При иллюстрации спектров ЭПР используются оригинальные результаты, полученные авторами. В прил. 1 приведена лабораторная работа, в прил. 2 – градуировка измерительной шкалы спектрометра. Библиогр.: 9 назв. Табл. 1. Рис. 22. Прил. 2.

УДК 620.179  
ББК 22.344

---

*Учебное издание*

**Гусева** Валентина Борисовна, **Зацепин** Анатолий Федорович,  
**Чолах** Сеиф Османович, **Конев** Сергей Федорович

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Подписано в печать 10.10.2014. Формат 70×100 1/16. Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman. Плоская печать. Усл. печ. л. 5,16. Уч.-изд. л. 3,5. Тираж 50 экз. Заказ № 1586.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс: 8 (343) 358-93-06  
E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1288-7

© Уральский федеральный университет, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

Радиационные и лучевые технологии имеют большое значение для современной науки и техники. Для разработки радиационных технологий и методов управления свойствами полупроводниковых и диэлектрических материалов, подвергнутых мощным воздействиям импульсного корпускулярного и электромагнитного излучений, необходимо изучение особенностей строения облученных объектов. Такое исследование, как правило, требует применения комплекса различных методов, в число которых могут входить оптическая и инфракрасная спектроскопия, комбинационное рассеяние света, электронная микроскопия, рентгеновский структурный анализ, дилатометрия, калориметрия, а также методы радиоспектроскопии (метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) и т. д.). Радиационная модификация материала (накопление структурных дефектов в объеме) приводит к количественным изменениям ряда макроскопических характеристик, таких как диэлектрическая проницаемость, сопротивление, теплоемкость и т. п., однако измерение этих величин не позволяет получить информацию — о природе самих дефектов. Один из методов получения такой информации — оптическая спектроскопия, однако переходы между оптическими уровнями дефектных центров не всегда являются излучательными, интерпретация спектров оптической спектроскопии по ряду причин бывает затруднена. Радиоспектроскопические методы исследования обладают рядом достоинств, делающих их практически незаменимыми при исследовании радиационных повреждений. Эти методы позволяют получать сведения не только об электронной структуре образовавшихся в результате облучения парамагнитных центров, но и их концентрации, а также и об особенностях локального окружения, т. е. дают возможность напрямую определить микроструктуру дефектных центров, что невозможно сделать методами структурного анализа. Необходимо отметить, что задача определения локальной структуры дефектных центров даже с помощью радиоспектроскопических методов является достаточно сложной. Для ее решения необходимо углубленное знание механизмов образования и возможных типов дефектов в упорядоченных и неупорядоченных твердых телах.

# 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

## 1.1. Основные типы дефектов кристаллической решетки

Дефект атомной структуры – любое нарушение в периодической структуре кристалла. К точечным дефектам относятся вакансии анионов и катионов, «междоузельные» положения атомов и молекул решетки, примесные ионы (замещающие атом или внедренные в междоузлие) и примесные радикалы, а также атомы решетки при их неупорядоченном распределении. Особое место при обсуждении механизмов образования дефектов в щелочных галоидах и других бинарных соединениях занимают двойные дефекты – пары дефектов: а) вакансии пары атомов – катиона и аниона, называемые дефектом – Шоттки, и б) междоузельный катион с вакансией на месте нормального расположения этого катиона – дефект по Френкелю (см. рис. 1).

Помимо точечных дефектов, в кристалле могут быть также протяженные – одномерные, двумерные и трехмерные дефекты. В качестве примера можно рассмотреть дислокации – протяженные дефекты, представляющие собой линии, вдоль которых нарушено характерное для кристаллов правильное расположение плоскостей.

Изменение количества точечных дефектов (например, в результате радиационной обработки) может существенно сказаться на поведении дислокаций. Известно, что при внешних механических воздействиях дислокации могут перемещаться. Благодаря дислокациям, напряжения, необходимые для пластических деформаций в реальных кристаллах, на 2–3 порядка ниже, чем в бездефектных. В случае большого количества точечных дефектов, вызывающих появление новых дислокаций, движение дислокаций затрудняется, что приводит к возрастанию прочности. Увеличение плотности точечных дефектов влияет не только на механические, но и на оптические свойства, скорость диффузии, электросопротивление (увеличивается число центров рассеяния электронов) и т. д.

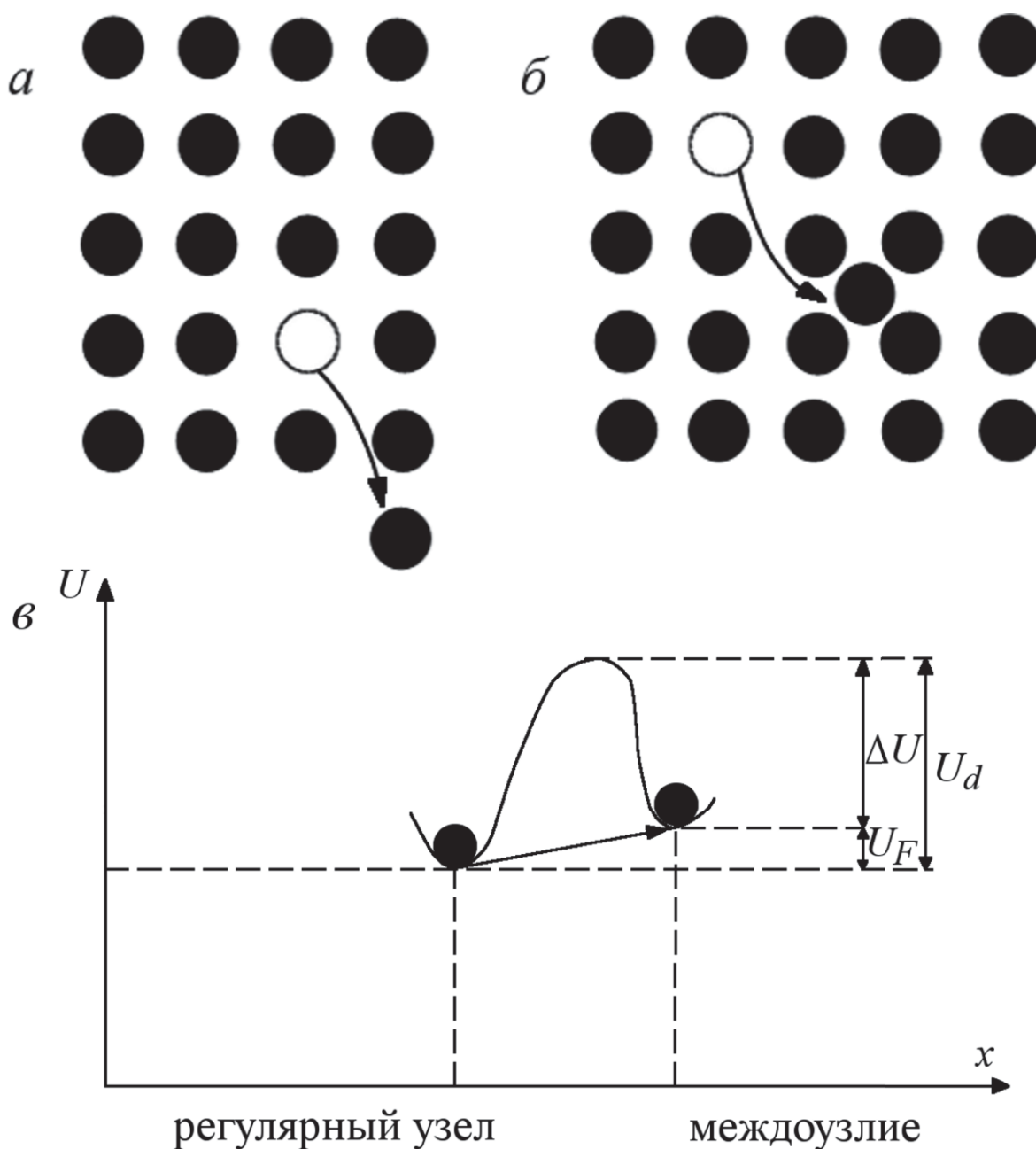


Рис. 1. Образование точечных дефектов:  
*a* – дефект Шоттки; *б* – дефект по Френкелю; *в* – изменение энергии атома  $U$  при образовании дефекта по Френкелю ( $U_d$  – пороговая энергия смещения;  $U_F$  – энергия, затрачиваемая в процессе перехода)

К двумерным дефектам относятся ряды дислокаций и поверхность кристалла. Трехмерные дефекты могут возникать при скоплении примесей, образующих коллоидные выделения, или при скоплении вакансий, постепенно переходящих в поры все более крупного размера. В твердых телах, не обладающих дальним порядком, дефекты могут быть обусловлены примесями, вакансиями и их скоплениями, а также нарушениями ближнего порядка.

Методы радиоспектроскопии применяются, как правило, для исследования точечных дефектов. При этом сделать необходимые предположения о природе и типе дефектов, появившихся в результате радиационного облучения, можно лишь, хорошо представляя себе процессы, происходящие при воздействии данного вида излучения на вещество.

## **1.2. Взаимодействие различных видов излучения с веществом**

Радиационная обработка полупроводниковых и диэлектрических материалов может приводить к изменению их свойств, связанному с образованием новых или модификацией существующих дефектов. Процессы образования радиационных дефектов зависят как от свойств самих материалов, так и от условий облучения и вида радиации.

В научных и прикладных исследованиях используются различные виды излучения, в том числе  $\gamma$ -излучение (основными источниками  $\gamma$ -квантов, испускаемых ядром при распаде, являются изотопы  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ), рентгеновское излучение (возникает при переходе ядер в другое энергетическое состояние, для получения используют рентгеновские установки, в которых атомы мишени эмитируют рентгеновские лучи при бомбардировке ускоренными до высокой энергии электронами). В ряде случаев для радиационной модификации используется также жесткое ультрафиолетовое излучение (возникающее при энергетических переходах электронной системы атомов).

Облучение может проводиться не только электромагнитным полем, но и частицами – ускоренными электронами, нейтронами (получаемыми в нейтронных генераторах и ядерных реакторах за счет реакций с выделением нейтронов), ускоренными ионами.

Как видно из таблицы со с. 7, наибольшей энергией обладают  $\gamma$ -лучи, рентгеновские лучи и бомбардирующие частицы (за исключением тепловых нейтронов). Их энергия намного выше обычных энергий связи в молекулах и кристаллических решетках (2–4 эВ).

### Значения энергий для различных источников излучения

| Излучение             | Энергия, эВ              | Источник                |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| $\gamma$ -лучи        | $10^5\text{--}10^7$      | $\text{Co}^{60}$        |
| Рентгеновские лучи    | $40\text{--}4\cdot 10^4$ | Рентгеновская трубка    |
| Ультрафиолетовые лучи | $3,2\text{--}15$         | Дуговой разряд          |
| Видимый свет          | $1,6\text{--}3,2$        | Лампа накаливания       |
| Инфракрасные лучи     | $0,04\text{--}1,6$       | Лампа накаливания       |
| Электроны             | $10^6$                   | Генератор Ван-де-Граафа |
| Протоны               | $10^7$                   | Циклотрон               |
| Тепловые нейтроны     | $0,025$                  | Ядерный реактор         |
| Быстрые нейтроны      | $5\cdot 10^6$            | Ядерный реактор         |
| $\alpha$ -частицы     | $2\cdot 10^7$            | Циклотрон               |

Гамма-лучи являются фотонами с длиной волны, много меньшей, чем расстояния между атомами, но значительно превосходящей размеры ядер; рентгеновские лучи – фотоны, длина волны которых сравнима с межатомными расстояниями. Гамма- и рентгеновские фотоны проходят через вещество со скоростями, сравнимыми со скоростью света в вакууме. При прохождении через вещество происходит их рассеяние (изменение направления), ослабление потока (уменьшение числа) и потеря энергии (уменьшение частоты).

Рентгеновское и  $\gamma$ -излучение, взаимодействуя с веществом, вызывают в основном следующие процессы: фотоэффект, образование электронно-позитронных пар, комптоновское рассеяние (рассеяние фотонов на свободных или слабосвязанных электронах с передачей им части энергии), ядерные реакции.

В радиационной физике основную роль играют первые три процесса, которые сводятся к образованию в веществе вторичных заряженных частиц.

Для нерелятивистских электронов основными видами обмена энергией с твердым телом являются ионизация, упругое столкновение и тормозное излучение. Электроны малых энергий ( $100\text{ эВ}$ ), используемые для дифракционного изучения поверхности, могут проникнуть на глубину нескольких атомных слоев ве-



щества. Электроны с энергией около 5 МэВ могут проникать на глубину порядка 1 см.

Нейтроны вызывают смещение атомов (в результате упругих столкновений) и ядерные реакции. Проникновение нейтрона в ядро приводит к его распаду, сопровождающемуся выделением заряженных частиц, вторичных нейтронов и  $\gamma$ -излучения. Наиболее эффективно в ядерных реакциях участвуют тепловые нейтроны, при этом радиационное повреждение твердого тела связано с воздействием на вещество продуктов ядерных реакций. Под действием быстрых нейтронов атомы решетки могут смещаться из регулярных узлов и создавать френкелевские дефекты. Когда быстрый нейтрон проходит через твердое тело, он оставляет за собой трек радиационных повреждений. Смещенные атомы обладают значительной кинетической энергией. Если скорость смещенного атома меньше орбитальной скорости его электронов, атом смещается со всеми электронами и может далее взаимодействовать с веществом за счет упругих столкновений. При скорости атома, большей, чем орбитальная скорость его электронов, смещенный атом ионизуется и взаимодействует с веществом как заряженная частица. Кинетическая энергия смещенных атомов может также преобразовываться в локальную высокочастотную вибрацию кристаллической решетки, что соответствует локальному разогреву соседних по отношению к смещенному атому областей.

Тяжелые заряженные частицы, к которым относятся ионы, протоны,  $\alpha$ -частицы, осколки (ядерного) деления, взаимодействуют с твердым телом в основном за счет процессов ионизации и упругих столкновений. Последние преобладают при малых энергиях заряженных частиц. Для формирования управляемых пучков заряженных частиц, в том числе мощных ионных пучков, используются ускорители, в специальных устройствах которых атомы или молекулы ионизируются (образуется плазма), а затем ускоряются электростатическим или электромагнитным полем и могут быть использованы для воздействия на материалы. Так как ускоренные ионы внедряются (имплантируются) в твердое тело, то процесс воздействия на вещество пучков ускоренных ионов и существующие

технологии ионно-лучевой обработки твердых тел называют ионной имплантацией.

Энергия оптических фотонов (видимая и ультрафиолетовая области спектра) сравнима с энергиями связи молекул и энергиями их электронов, поэтому при поглощении такого фотона молекулы могут диссоциировать. Процесс разделения молекулы на свободные радикалы или ионы называется фотолизом.

Инфракрасное и СВЧ-излучение большой мощности могут разогревать вещество до высоких температур, приводя к его «отжигу», когда в результате процессов миграции, рекомбинации и нейтрализации возможно исчезновение многих свободных радикалов и дефектов решетки.

Необходимо отметить, что радиационные дефекты (в отличие от тепловых) термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

### **1.3. Механизмы образования радиационных дефектов**

Среди всех рассмотренных процессов взаимодействия различных видов излучения с веществом наиболее важными (с точки зрения образования точечных радиационных дефектов) являются следующие:

- упругие столкновения быстрых частиц с ядрами атомов кристалла;

- возбуждение электронных оболочек атомов кристалла и их ионизация;

- ядерные превращения – переход части атомов кристалла в радиоактивное состояние и превращение их после радиоактивного распада в примесные центры.

Перечисленные процессы могут привести к изменениям различного характера, прежде всего к образованию новых дефектов в облучаемом веществе.

Структурные собственные дефекты, как правило, являются дефектами френкелевского типа и могут возникать или в результате смещения атома из регулярного узла при взаимодействии с ускоренной частицей (ударный механизм), или в результате возмущения электронной подсистемы. В оксидных кристаллах

(MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.), обладающих большой радиационной стойкостью, образование дефектов идет по ударному механизму и только при условии, что энергия частиц больше критического значения, характерного для данного материала. Например, критическая энергия электронов для смещения атомов в кристаллах MgO составляет 0,33 МэВ. При воздействии электронов с энергией ниже критической в конечном итоге осуществляется захват и автолокализация (локализация в некоторой области кристалла в результате взаимодействия с колебаниями решетки) электронов (дырок).

Электронный механизм, который реализуется при взаимодействии с электромагнитным излучением, наиболее характерен для щелочно-галогенидных кристаллов. При таком механизме дефект френкелевского типа появляется в результате безызлучательной аннигиляции возбужденных электромагнитным излучением экситонов или при электронно-дырочной рекомбинации.

Помимо структурных, к собственным радиационным дефектам можно также отнести ионизованные в ходе облучения атомы матрицы.

Примесные (образованные чужими атомами) радиационные дефекты могут появляться в результате атомных превращений при ядерных реакциях, а также при облучении ионами. В последнем случае примесные дефекты в материале образуются наряду с собственными.

Радиационное облучение способно модифицировать свойства изначально существующих дефектов, в частности, привести к их перезарядке. Любой дефект, представляющий собой нарушение зарядовой электронейтральности, является «предцентром» – ловушкой для электронов (или дырок), которые можно захватить в процессе облучения. К числу таких «предцентров» относится вакансия аниона, которая, захватив электрон, становится центром окраски (называемым так из-за способности поглощать излучение оптического диапазона) – *F*-центром (см. рис. 2).

Еще один пример «предцентров» – катионы с необычной валентностью, возникающие при вхождении в структуру катиона с большим зарядом, чем замещаемый, например:



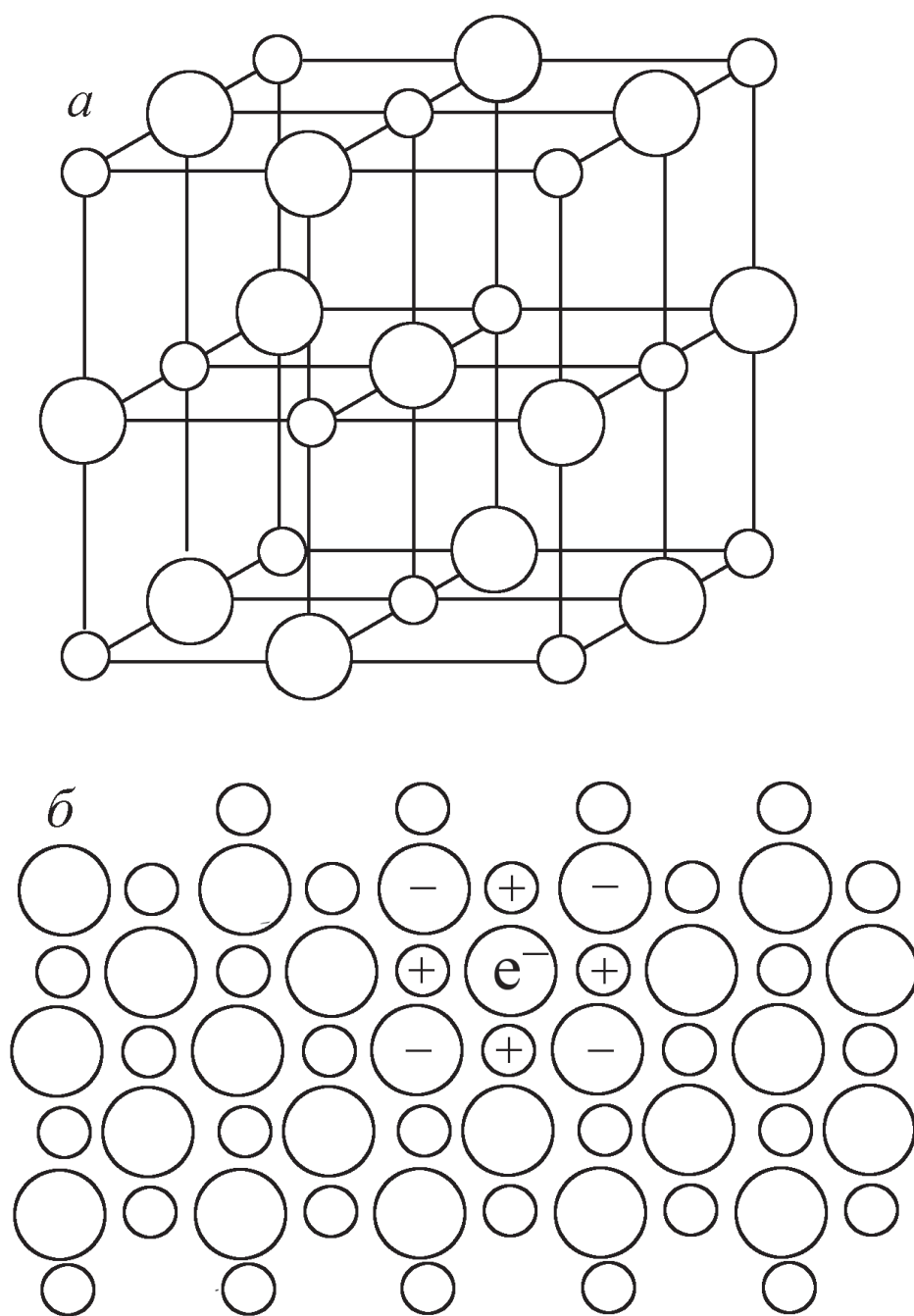


Рис. 2. Фрагмент решетки щелочно-галогидного кристалла типа NaCl (*a*) и схематическое изображение *F*-центра в таком кристалле (*б*)

Центры, связанные с дефектными областями кристалла, захватившими электрон или дырку, образовавшуюся в процессе облучения, называются электронно-дырочными. Большое количество таких центров (их типов) было расшифровано с помощью ЭПР.

Некоторые типы электронно-дырочных центров в ионных кристаллах:

|                 |  |
|-----------------|--|
| $F$ -центр..... | Электрон на месте отрицательного иона (аниона)   |
| $F^+$ .....     | Вакансия аниона  |
| $F^-$ .....     | Два электрона, связанных с вакансией аниона  |
| $M$ .....       | Два соседних $F$ -центра. В результате захвата (потери) электрона могут модифицироваться в $M^- (F_2^-)$ и $M^+ (F_2^+)$ |
| $R$ .....       | Три соседних $F$ -центра ( $F_3$ ). Возможны $(F_3^-)$ и $M^+ (F_3^+)$   |
| $N$ .....       | Четыре соседних $F$ -центра ( $F_4$ )  |
| $H$ -центр..... | Молекула, образованная двумя междоузельными анионами   |
| $V(V_k)$ .....  | Дырка, принадлежащая одновременно двум ионам галоида (анионам), образующим молекулу в щелочно-галоидном кристалле        |
| $H_A$ .....     | $H$ -центр, локализованный около примесного катиона  |
| $F_A$ .....     | $F$ -центр, локализованный около примесных диполей, образованных ионом металла с зарядом $2^+$ и вакансией катиона       |

В карбонатах, сульфатах, фосфатах и других солях кислородных кислот радикалы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  могут захватывать электроны или дырки (отдавать электроны) и превращаться в свободные радикалы. Например, радикал  $\text{CO}_3^{2-}$  при захвате дырки или электрона становится свободным радикалом: дырочным  $\text{CO}_3^-$  или электронным  $\text{CO}_3^{3-}$ . В отличие от простых ионов, электрон (или дырка) захватываются не одним ионом кислорода, а всем радикалом. Так, в радикале  $\text{CO}_3^-$  дырка распределена по всем трем эквивалентным ионам кислорода, что обуславливает аксиальную симметрию центра. Свободные радикалы также относятся к электронно-дырочным центрам.

При увеличении поглощенной дозы в твердых телах не только повышается концентрация точечных радиационных дефектов, но и возникают новые, более сложные радиационные дефекты. Большими поглощенными дозами называют такие, при которых поглощенная на один атом (пару ионов) энергия излучения существенно больше энергии связи на атом (пару ионов) или сравнима с ней. При таких дозах возможно образование макро-

дефектов – радиационных металлических коллоидов, анионных агрегатов, макропор. В области больших доз происходит радиоллиз материала – образование новых фаз анионных и катионных продуктов, радиационно-химические реакции на поверхности и в объеме. Эти процессы могут привести к распаду кристаллической решетки (аморфизация) и полному разрушению вещества.

#### **1.4. Образование дефектов при ионной имплантации**

Известно, что для ионов с энергией порядка сотен килоэлектровольт основными механизмами рассеяния энергии при торможении являются неупругие соударения со связанными ионами тормозящего вещества, сопровождающиеся возбуждением и ионизацией атомов и молекул – электронное торможение, а также упругие соударения с ядрами, которые могут приводить к целым каскадам атомных смещений – ядерное торможение (рис. 3).

Глубина проникновения ионов в вещество зависит от сечений электронного и ядерного рассеяния, которые, в свою очередь, определяются значениями энергий, атомных масс и зарядов бомбардирующих атомов, кроме того, атомными массами и зарядами атомов мишени.

Пробег ионов по глубине, как правило, описывается гауссовым распределением, при этом среднее значение пробега (а также среднеквадратичное отклонение) тем больше, чем выше энергия пучка.

Для кристаллических твердых тел распределение ионов по глубине может заметно отличаться от расчетного вследствие эффектов каналирования (ион попадает в образованный кристаллической структурой «канал» под небольшим углом к его оси и может проходить в глубь образца на значительные расстояния почти без соударений с атомами матрицы), распыления поверхностного слоя падающими ионами и радиационно-усиленной диффузии (протекающей быстрее, чем обычная, вследствие повышенного количества радиационных дефектов – вакансий).

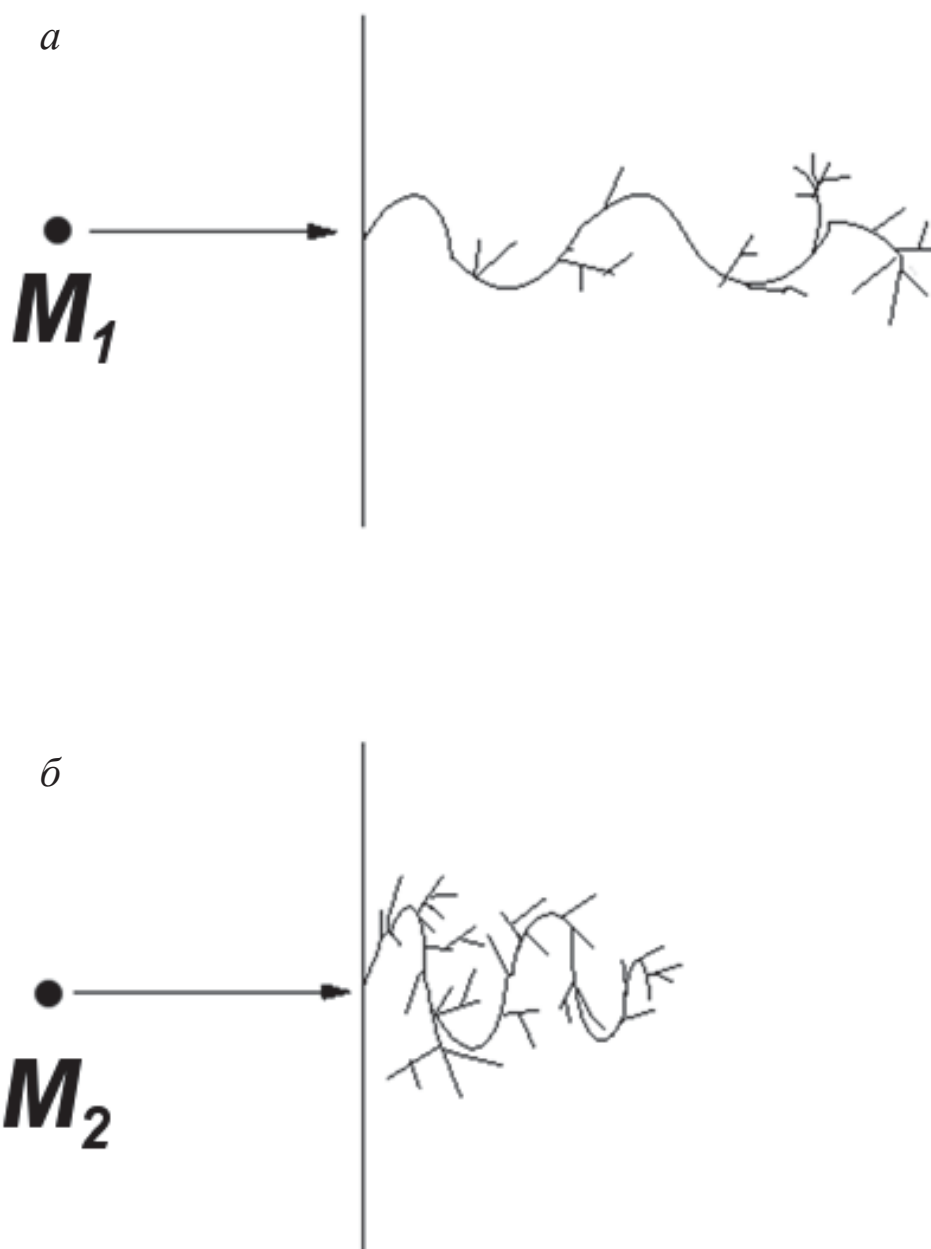


Рис. 3. Схема развития каскадов атомных смещений:  
 для легких ионов (масса иона  $M_1$  меньше массы  
 атома решетки  $M_2$  (а), тяжелых ( $M_1 > M_2$ ) ионов (б))

Процесс упругого соударения ионов с ядрами (атомы мишени) сопровождается, в зависимости от энергий и масс имплантируемых ионов и атомов мишени, выбиванием большего или меньшего числа атомов из их устойчивых положений в твердом теле.



Выбитые со своих мест атомы могут (при наличии достаточной энергии) смещать другие, т. е. вызывать каскад атомных смещений. Это приводит к накоплению вблизи траекторий ионов вакансий и междоузельных атомов (пары Френкеля) и сложных дефектов решетки – кластеров. Распределение таких дефектов по глубине в общем случае не совпадает с распределением ионов, т. к. бомбардирующий ион проходит глубже области, в которой наблюдается максимальная передача его энергии атомам мишени.

Тяжелые ионы могут передавать атомам решетки больше энергии, чем легкие, поэтому область максимальной плотности структурных дефектов, вызванных ионной бомбардировкой, для тяжелых ионов расположена значительно ближе к облучаемой поверхности.

Сверхбыстрый разогрев каскадных областей в ходе имплантации (до значений порядка тысяч градусов) с последующей сверхбыстрой закалкой (скорость изменения температуры до  $10^{15}$  К/с) дает дополнительный механизм образования структурных радиационных дефектов.

Хотя физические процессы, происходящие в зоне пробега внедряемых в вещество ионов (и ее ближайшей окрестности), в целом достаточно хорошо изучены, далеко не все явления, связанные с воздействием радиационных пучков на материалы, удастся объяснить этими процессами. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что размеры модифицированной зоны могут в тысячи раз превосходить глубину проникновения ионов в вещество. Ионная бомбардировка наряду с увеличением плотности дефектов в точечном приповерхностном слое материала может вызывать изменение плотности дислокаций на значительной глубине, а также инициировать процессы, сопровождающиеся изменением типа кристаллической структуры мишеней, распространяющиеся в объем вещества, что увеличивает возможность применения ионной имплантации для поверхностной обработки материалов.

Необходимо отметить, что ионная имплантация позволяет:  
вводить любой химический элемент в любое вещество независимо от растворимости в равновесных условиях;



строго контролировать глубину проникновения и концентрацию внедряемой примеси;

обеспечивать низкую температуру процесса (по сравнению с обычным сплавлением);

обеспечивать экологическую чистоту;

формировать на поверхности высокодефектные неравновесные структуры с необычными свойствами.

Благодаря перечисленным достоинствам ионная имплантация широко применяется в микроэлектронике (при создании МОП-транзисторов, микрорезисторов) для модификации свойств металлов, сплавов, композиционных материалов, диэлектриков как кристаллических, так и аморфных. В качестве примера можно привести неорганические стекла, интерес к исследованию которых обусловлен возможностью получить в прозрачных материалах коллоидные частицы металлов или полупроводников малого (порядка нескольких нанометров) размера, обеспечивающие нелинейные эффекты при прохождении света, что создает предпосылки для применения таких материалов в оптических интегральных схемах. Практический интерес к исследованию ионимплантированных стекол связан также с их применением в электронике, в которой ионная имплантация широко используется при получении тонких аморфных пленок для изоляции элементов в многослойных структурах больших интегральных схем. Изучение поведения стекла при облучении тяжелыми частицами позволяет имитировать результаты  $\alpha$ -распада ядер в контактном слое между радиоактивными отходами и стеклом, используемым в качестве связующего материала при захоронении отходов. Данные о природе и количестве радиационных дефектов, образующихся в приповерхностном слое, а также о парамагнитных соединениях и молекулярных ионах, возникающих благодаря взаимодействию атомов отдачи между собой или с имплантированными ионами, и, наконец, о состоянии переходных элементов, внедряемых в подложку, для целого ряда оксидных и фторидных стекол, имплантированных различными ионами, оказалось возможным получить путем радиоспектроскопических исследований, в частности, методом ЭПР.

## 1.5. Применение ЭПР для исследования радиационных дефектов

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из мощных и чувствительных методов изучения дефектов, возникающих как при выращивании кристаллов, так и вследствие облучения материала различными видами излучений. Метод ЭПР, всегда широко применявшийся в физике и химии твердого тела, способен дать весьма важную и полезную информацию в этой области, поскольку спектроскопия ЭПР позволяет получать сведения об атомной и электронной структуре отдельных дефектов, их концентрации и особенностях локального окружения. Параметры ЭПР необходимы при описании дефектных центров и искажений реальной структуры кристалла также, как оптические и рентгенографические константы при описании самих кристаллов и их структуры. ЭПР-спектроскопия может использоваться и в качестве косвенного метода изучения структуры различных классов материалов (кристаллических и аморфных). Изучение формы и ширины линий парамагнитного поглощения и характера их зависимости от различных факторов позволяет получать сведения о разнообразных взаимодействиях (магнитные дипольные, обменные, спин-фононные, взаимодействия с локальными электрическими полями и т. п.) в исследуемых объектах.

В основе метода ЭПР лежит поглощение энергии электромагнитного излучения в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ) при изменении ориентации магнитных моментов парамагнитных атомов во внешнем магнитном поле. Известно, что атомы с не полностью заполненными электронными оболочками обладают результирующим магнитным моментом  $\mu$ , энергия взаимодействия которого с внешним магнитным полем  $H$

$$E = -(\mu H).$$

Согласно квантово-механическим представлениям проекция магнитного момента на выделенное направление может принимать ряд дискретных значений, каждому из которых соответствует свое значение энергии  $E$  (свой энергетический уровень). В конденсированном веществе на положение уровней влияют электростатические взаимодействия с окружающими немагнитными ионами и с магнитными моментами их ядер. Условием ре-

зонального поглощения энергии электромагнитного поля является равенство расстояния между уровнями  $\Delta E$  величине кванта электромагнитного излучения  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $h = 6,6262 \cdot 10^{-27}$  эрг  $\cdot$  с  $= 4,136\,064 \cdot 10^{-15}$  эВ  $\cdot$  с;  $\nu$  – частота электромагнитного кванта).

Для того чтобы экспериментально исследовать поглощение энергии, связанное с изменением проекции магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля в конденсированном веществе, необходимо учесть некоторые дополнительные условия. Концентрация парамагнитных атомов в немагнитной матрице должна быть достаточной для того, чтобы процесс поглощения энергии можно было зарегистрировать. Следствием увеличения концентрации парамагнитных центров может стать появление взаимодействующих друг с другом пар магнитных ионов, кластеров и целых областей из атомов с магнитными моментами, что приведет к существенному изменению энергетической структуры спектра ЭПР по сравнению со случаем изолированных центров (дающих аддитивные вклады в поглощение), затруднит анализ спектра и может понизить его информативность. При исследованиях методом ЭПР предполагается, что парамагнитные центры находятся в немагнитной матрице в концентрациях, достаточных для наблюдения поглощения и все же малых настолько, чтобы можно было считать их изолированными друг от друга. В областях с большими концентрациями, в которых обменное взаимодействие приводит к упорядочению магнитных моментов ионов, с помощью спектрометра ЭПР регистрируется уже не ЭПР, а ферромагнитный резонанс, т. е. поглощение энергии системой упорядоченных магнитных моментов.

Собственные дефекты в твердых телах, как правило, переходят в парамагнитное состояние при захвате электрона или дырки. Примером собственного дефекта в парамагнитном состоянии может быть кислородная вакансия в кварце ( $\text{SiO}_2$ ), вблизи которой находится неспаренный электрон атома кремния – так называемый  $E'$ -центр (структура показана на рис. 4). Если рассматривать зарядовое состояние, такой центр является аналогом  $F^+$ -центра в ионных кристаллах, поскольку нарушение электронейтральности для него заключается в отсутствии одного отрицательного

заряда. Спектры ЭПР, содержащие сигналы от  $E'$ -центра, полученные для искусственного монокристалла  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , облученного нейтронами, показаны на рис. 5.

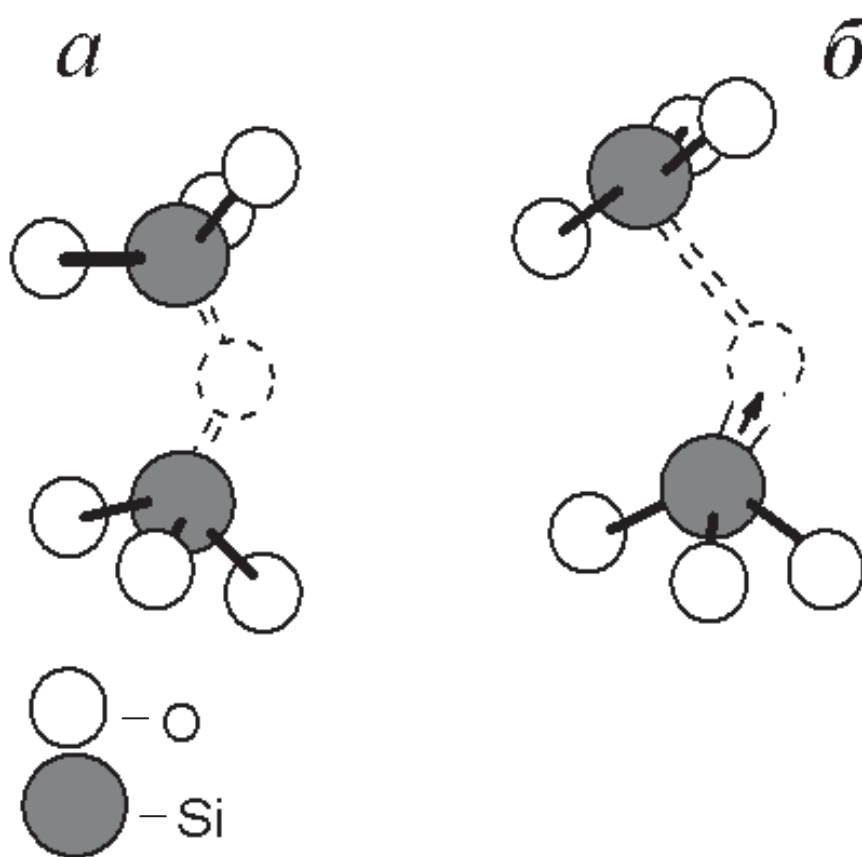


Рис. 4. Модель асимметрично-релаксированной кислородной вакансии в  $\alpha$ -кварце ( $\text{SiO}_2$ ):  
а – до релаксации; б – после релаксации

Метод ЭПР имеет большие достоинства с точки зрения исследования электронно-дырочных центров:

- а) захват электрона или дырки с образованием центра переводит дефекты в парамагнитное состояние;
- б) эти центры присутствуют в примесных количествах, оптимальных для наблюдения методом ЭПР;
- в) ЭПР дает полную информацию о строении комплекса ионов, составляющих центр.

Пример спектра электронного центра в керамике  $\text{ZrO}_2$ , облученной электронами, показан на рис. 6.

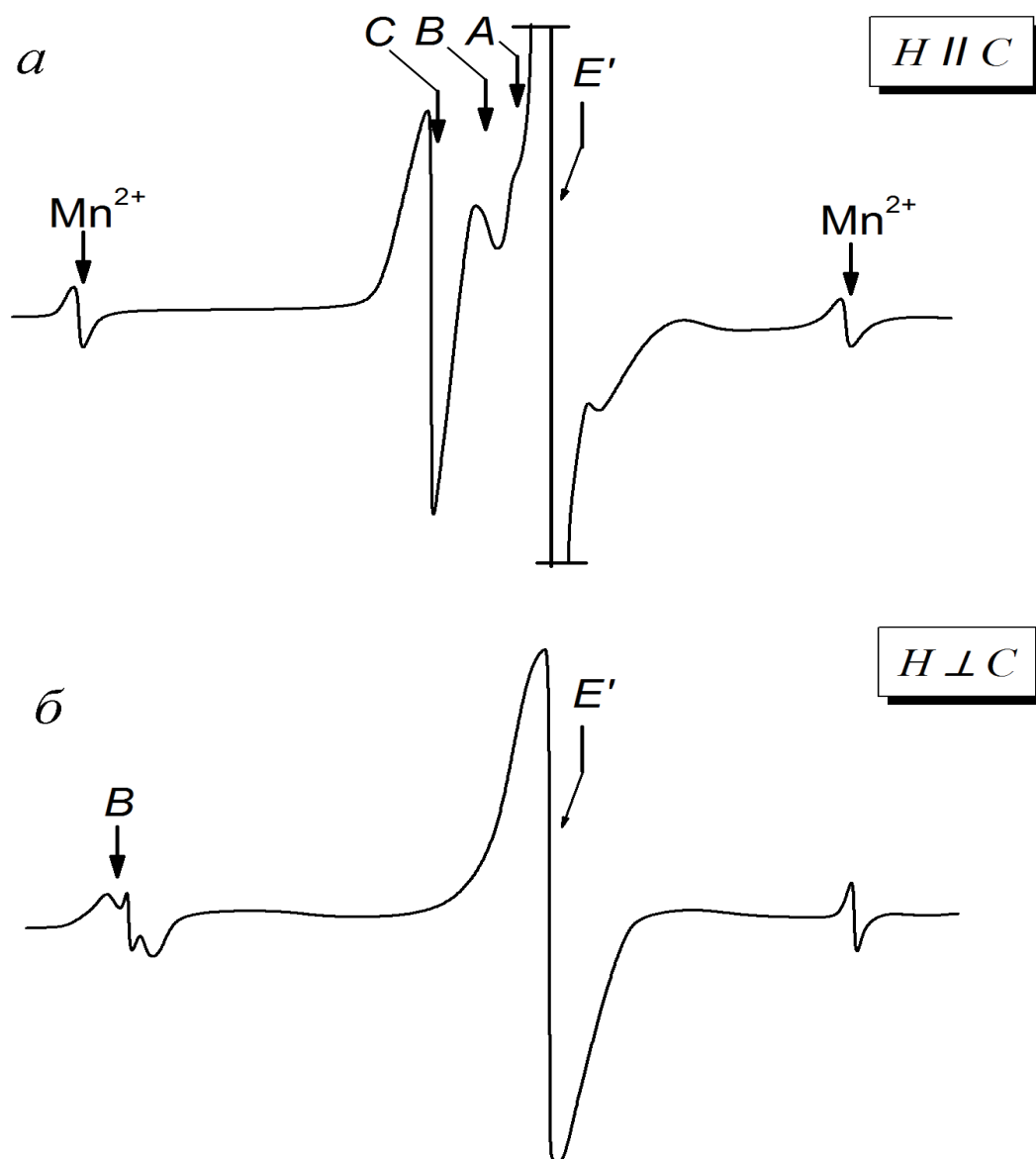


Рис. 5. Спектры ЭПР монокристалла  $Be_2SiO_4$ , облученного нейтронами (доза облучения  $\Phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ):  
 а – при  $H$  параллельном  $C$ ; б – при  $H$  перпендикулярном  $C$ ;  
 $E'$  – сигнал от  $E'$ -центра;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – сигналы сложных комплексов, образованных за счет смещения атомов в междоузельные позиции;  
 $Mn^{2+}$  – сигнал примесного парамагнитного центра, использующийся в качестве репера;  
 $H$  – магнитное поле;  $C$  – кристаллическая ось

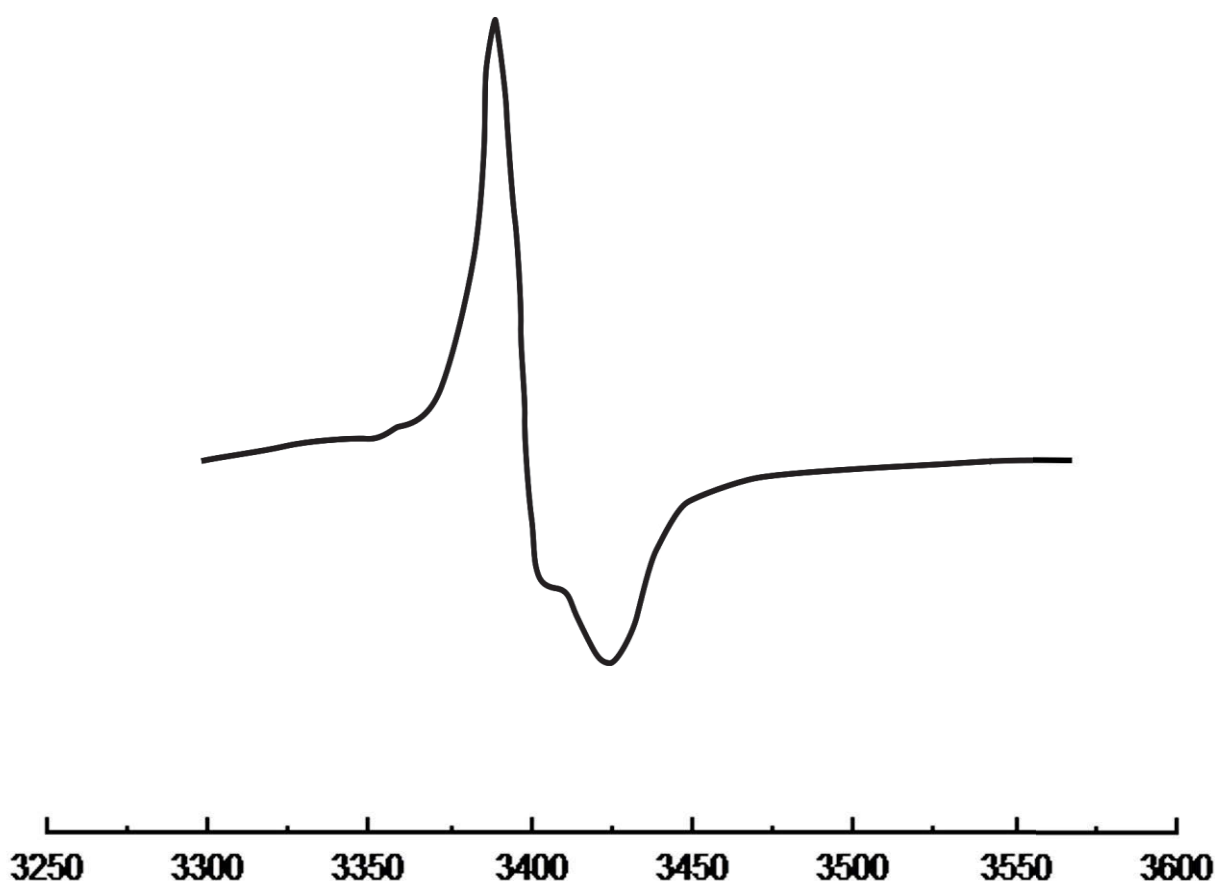


Рис. 6. Спектр ЭПР, полученный в нанокерамике  $\text{ZrO}_2$  после облучения пучком электронов с энергией 10 кэВ (интегральный поток (флюенс)  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )

В качестве парамагнитных центров могут выступать примесные ионы, имеющие нескомпенсированный магнитный момент. Типичным примером парамагнитных примесей являются ионы с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками, такие как Cr, Mn, Fe ( $3d$ -металлы), Zr, Nb, Mo ( $4d$ -металлы), Hf, Ta, W ( $5d$ -металлы), Ce, Pr, Nd ( $4f$ -металлы, или редкие земли), Th, Pa, U ( $5f$ -металлы, или актиниды).

Пример спектра ферромагнитного резонанса, регистрируемого в неупорядоченном диоксиде кремния (кварцевое стекло), имплантированном ионами железа  $\text{Fe}^+$ , показан на рис. 7. Зависимость положения сигнала от направления магнитного поля относительно поверхности образца связана с влиянием формы ферромагнитных включений на резонансную частоту.

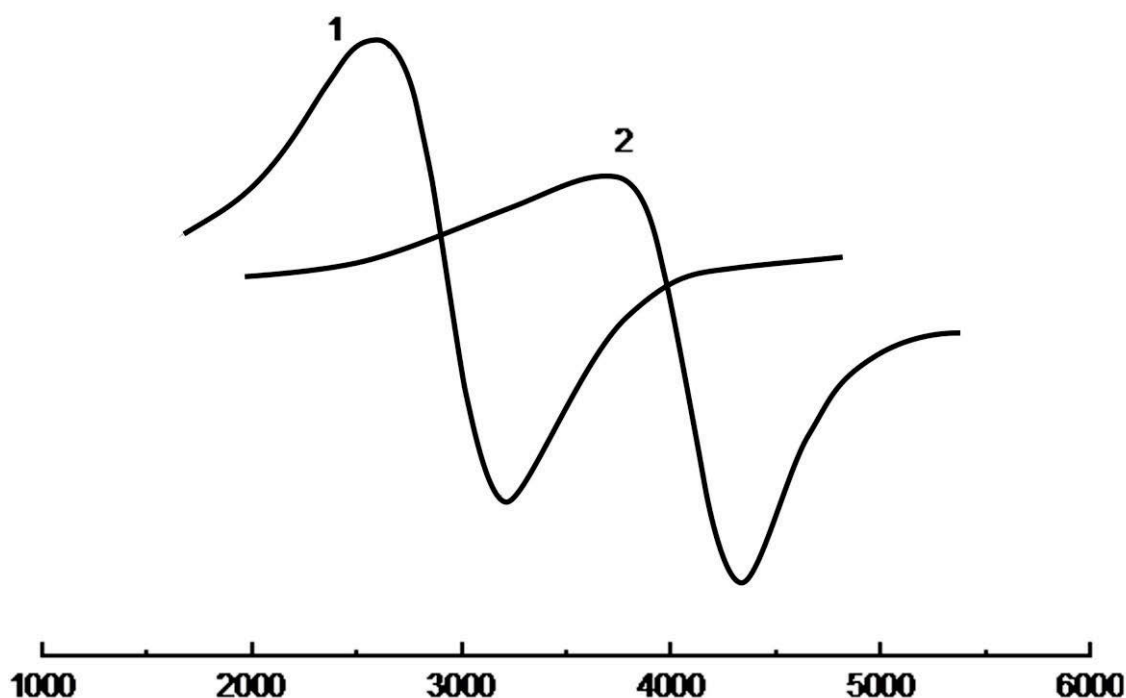


Рис. 7. Спектр ферромагнитного резонанса в стеклообразном  $\text{SiO}_2$ , облученном ионами железа  $\text{Fe}^+$  (энергия 30 кэВ, флюенс  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ):

1 – магнитное поле параллельно поверхности образца;

2 – поле перпендикулярно поверхности

Любые радиационные дефекты, обладающие магнитными моментами (возникшими за счет ионизации, захвата дырок, электронов или внедрения парамагнитных ионов), могут быть исследованы методом ЭПР, однако, в отличие от классических дефектов (собственных и примесных), которые, возникая при выращивании кристалла, равномерно распределяются по объему, свойства, структура и распределение радиационных дефектов связаны с облучаемой поверхностью.

### 1.6. Структура спектров ЭПР

Магнитный момент свободного атома (иона) определяется по формуле

$$\mu = -g\beta\sqrt{J(J+1)},$$

где  $g$  – фактор спектроскопического расщепления (фактор Ланде),

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1. \quad (1)$$



Здесь  $J$ ,  $S$ ,  $L$  – квантовые числа полного, спинового и орбитального моментов атома или иона;

$\beta$  – магнетон Бора,  $\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2741 \cdot 10^{-21}$  эрг Э<sup>-1</sup>;  $J$  – полный момент количества движения системы, складывающийся из результирующего орбитального  $L = \sum l_i$  и спинового  $S = \sum s_i$  моментов электронной оболочки.

Как следует из выражения (1), в случае  $S = 0$  (случай чисто орбитального магнетизма)  $g$ -фактор равен 1, а значение магнитного момента атома совпадает со значением с магнетона Бора  $\beta$ . В случае  $L = 0$  (случай чисто спинового магнетизма)  $g = 2$ , а  $\mu = -2\beta$ . Отметим, что действительное значение  $g$ -фактора в случае чисто спинового магнетизма несколько выше за счет релятивистских поправок и равно 2,0023.

Проекция магнитного момента  $\mu$  на произвольно выбранную ось (ось  $z$ ), усредненная по времени, имеет вид

$$\mu_z = g\beta M_J,$$

где  $J$  – момент количества движения электронной оболочки, а  $M_J$  принимает  $(2J + 1)$  значений:  $J, (J - 1), \dots, -J$ . Например, если  $J = 3/2$ , то магнитный момент  $\mu = -g\beta\sqrt{3/2 \cdot (5/2 + 1)}$ , а проекция  $M_J$  может принимать значения  $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ . В отсутствие внешних электрических и магнитных полей магнитные моменты электронных оболочек ориентированы в пространстве случайным образом и энергии состояний с различным  $M_J$  одинаковы.

При приложении внешнего магнитного поля появляется выделенная ось квантования, вокруг которой происходит прецессия магнитных моментов, и энергетическое состояние электронной оболочки становится зависящим от угла между направлениями магнитного поля и магнитным моментом электрона. Энергия магнитного момента в магнитном поле может быть записана так:

$$E = -\mu H = -\mu H \cos \alpha = g\beta H M_J.$$

Расстояние между уровнями составляет

$$\Delta E = g\beta H. \quad (2)$$

Если теперь к образцу подвести электромагнитное излучение с энергией кванта  $h\nu$ , равной разности энергетических под-



уровней  $\Delta E$ , электроны будут совершать переходы с более низких на более высокие уровни, сопровождаемые изменением  $M_J$  на единицу (по правилам отбора  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ ). При этом изменяется также и проекция магнитного момента на ось  $z$  (рис. 8).

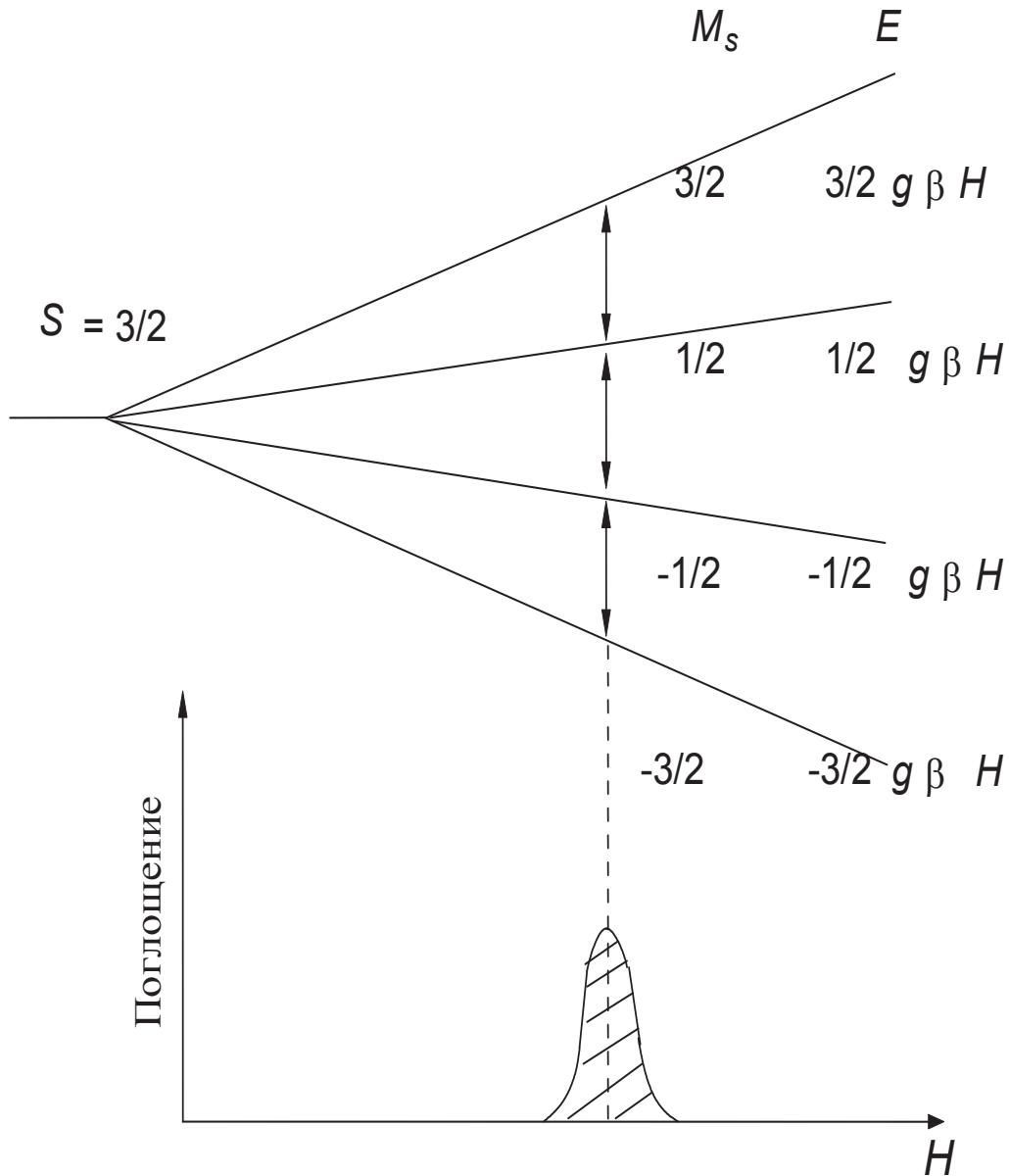


Рис. 8. Уровни энергии в магнитном поле для парамагнитного с  $J = S = 3/2$  иона

Исходя из сказанного получаем из формулы (2) условие резонанса во внешнем поле  $H$

$$\Delta E = g \beta H. \quad (3)$$

В случае, если ядро парамагнитного атома обладает ядерным магнитным моментом, каждый энергетический уровень рас-

смотренной системы будет дополнительно расщепляться в соответствии с различными проекциями ядерного момента на направление приложенного магнитного поля. Это связано с тем, что магнитный момент ядра является источником дополнительного магнитного поля, меняющего локальное поле, с которым взаимодействует электронная оболочка.

Парамагнитные ионы в твердых телах взаимодействуют с соседними ионами (лиганды), и это обстоятельство усложняет теоретическое описание системы по сравнению со случаем свободного многоэлектронного атома. Величины взаимодействия различны для различных групп. Так, ионы с недостроенными  $4f$  - и  $5f$ -оболочками, электроны которых экранированы внешней  $s$ -оболочкой, слабо взаимодействуют с полем лигандов, и при описании системы уровней можно использовать значение полного момента количества движения  $J$ , которое остается «хорошим» квантовым числом. Для металлов  $3d$ -группы электроны недостроенной оболочки являются валентными и энергия их взаимодействия с лигандами сравнима с энергией взаимодействия между их спиновым и орбитальным моментом. В этом случае «хорошими» остаются квантовые числа  $L$  и  $S$ . В некоторых соединениях  $4d$ -,  $5d$ -, а также  $3d$ -электроны взаимодействуют с лигандами настолько сильно, что для теоретического описания спектра необходимо использовать одноэлектронные состояния.

В связи со сложностью описания энергетической структуры, в ЭПР широко применяется метод эффективного спинового гамильтониана. При этом для описания системы вводится эффективный момент количества движения (эффективный спин), описывающий расщепление самого нижнего (отделенного от всех остальных большой энергетической щелью) состояния системы во внешнем магнитном поле, никак не связанный с истинными квантовыми числами системы. Гамильтониан (спиновый гамильтониан), характеризующий энергетический спектр, записывается с помощью операторов эффективного (или истинного) электронного спина, магнитного поля, при необходимости также ядерных спинов (собственного ядра и лигандов) и феноменологических параметров, таким образом, чтобы сохранялась его инвариантность относительно преобразований симметрии парамагнитного центра.

В качестве примера рассмотрим гамильтониан, включающий слагаемые, описывающие различные виды взаимодействия электронной оболочки иона с его окружением и магнитным полем:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3, \quad (4)$$

где  $\mathcal{H}_1$  – оператор, описывающий ранее рассматривавшееся взаимодействие спина с внешним магнитным полем (зеемановское взаимодействие),  $\mathcal{H}_1 = \beta H g S$ ;  $\mathcal{H}_2$  – взаимодействие электронного спина с электрическим полем соседних атомов (тонкая структура) для случая кристаллического поля аксиальной симметрии,  $\mathcal{H}_2 = D(S_x^2 - 1/3 S(S+1))$ ;  $\mathcal{H}_3$  описывает сверхтонкую структуру – взаимодействие электронного и ядерного спинов иона (первое слагаемое в  $\mathcal{H}_3$ ), электрическое квадрупольное взаимодействие (электронной оболочки и ядра) и ядерное зеемановское взаимодействие,  $\mathcal{H}_3 = (SAI) + (IPI) - \beta(Hg_i I)$ .

Для нахождения системы энергетических уровней задачи при известных значениях параметров  $g$ ,  $D$ ,  $A$ ,  $P$ ,  $g_i$  достаточно построить матрицу гамильтониана на волновых функциях оператора спина (эффективного спина)  $S$ , осуществить диагонализацию, найти собственные значения энергии. Однако теоретический расчет перечисленных параметров взаимодействия представляет собой достаточно сложную и не всегда разрешимую задачу, поэтому при исследовании парамагнитных центров, как правило, сначала (на основании экспериментально измеренных спектральных частот) определяется набор параметров спинового гамильтониана, удовлетворительно описывающих спектр, и лишь затем они используются для микроанализа.

Задача определения параметров в общем случае может быть решена путем итерационного поиска совокупности констант, обеспечивающих минимальное квадратичное отклонение рассчитанных положений энергетических уровней и соответствующих частот переходов от наблюдаемых экспериментально.

Параметры спинового гамильтониана, определяющие структуру спектра ЭПР, позволяют получать обширную информацию о парамагнитном центре, поэтому должны быть рассмотрены более подробно.

## 1.7. Основные параметры спинового гамильтониана

### 1.7.1. Электронный $g$ -фактор

Фактор  $g$  входит в условие резонанса (3) и определяет положение линии в спектре ЭПР. При свободном электроном, не обладающем орбитальным моментом,  $g = 2,0023$ . К указанному значению близки значения  $g$ -факторов ионов в  $S$ -состоянии. Небольшие изменения данного значения ( $g$ -фактор регистрируют обычно с точностью до 4–5 знаков после запятой) свидетельствуют о некоторых изменениях локального окружения центра. Для случаев промежуточных между состояниями чисто спинового ( $L = 0$ ) и чисто орбитального магнетизма ( $S = 0$ )  $g$ -фактор может принимать различные значения (включая значения меньше 1 и больше 2). Как правило, значение  $g$ -фактора, регистрируемого в спектрах ЭПР, отличается от значения фактора Ланде, рассчитываемого по формуле (1), что обусловлено влиянием кристаллического поля. Характерным отличием иона в кристалле от свободного иона является анизотропия  $g$ -фактора; соответственно в спиновый гамильтониан  $g$ -фактор входит в качестве тензора  $g = g_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ). Анизотропия  $g$ -фактора объясняется тем, что кристаллическое поле (электростатическое поле лигандов) оказывает влияние на орбитальное движение электронов, которые (путем спин-орбитального взаимодействия) создают дополнительное поле определенной симметрии, влияющее на их спиновый момент. Таким образом, при приложении внешнего магнитного поля спин уже ориентирован взаимодействием с кристаллическим полем, вследствие чего магнитное расщепление зависит от ориентации магнитного поля относительно осей кристалла.

Вид  $g$ -тензора определяется локальной симметрией парамагнитного центра и его ближайшего окружения. Можно выделить три типа симметрии:

- 1) кубическая симметрия – изотропный  $g$ -фактор (в главных осях на диагонали тензора стоят три равные компоненты);
- 2) аксиальная симметрия –  $g$ -тензор, приведенный к главным осям, характеризуется двумя компонентами  $g_{\parallel}$  (в направле-

нии, параллельном оси симметрии) и  $g_{\perp}$  (в направлении, перпендикулярном оси симметрии);

- 3) ромбическая симметрия –  $g$ -тензор, приведенный к главным осям, характеризуется тремя компонентами  $g_x, g_y, g_z$ .

Сказанное позволяет использовать ориентационную зависимость спектров ЭПР для установления локальной симметрии положения примесного иона, точного определения ориентировки осей кристаллического поля (совпадающих с главными значениями  $g$ -фактора), обнаружения неэквивалентных положений иона в кристалле. При слабом кристаллическом поле (по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием), когда квантовое число полного момента количества движения  $J$  еще сохраняет свое значение, наблюдаемые из эксперимента (например, для редких земель) величины  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  отличаются от расчетных сближением своих значений, что связано со смешением различных состояний кристаллическим полем. При сильном кристаллическом поле квантовое число  $J$  не имеет смысла и  $g$ -фактор определяется постоянной спин-орбитальной связи  $\lambda$  и энергетическим интервалом  $\Delta$  от данного уровня до ближайших возбужденных орбитальных уровней (т. е. величиной силы кристаллического поля)

$$g = 2,0023 - (8\lambda) / \Delta.$$

Подобная ситуация реализуется для ионов группы железа в кристаллах.

### ***1.7.2. Параметры тонкой структуры***

Тонкая структура (ТС) спектров, т. е. появление нескольких линий ЭПР от одного и того же иона, возникает за счет расщепления электронных уровней в нулевом магнитном поле вследствие действия внутреннего кристаллического поля матрицы. При этом подуровни, образующиеся в магнитном поле при расщеплении нескольких смещенных друг относительно друга спиновых уровней, обуславливают появление резонансных переходов при разных значениях магнитного поля (рис. 9). Наличие или отсутствие нулевого расщепления и число появляющихся в спектре ЭПР линий ТС зависит от симметрии кристаллического поля и спина иона.

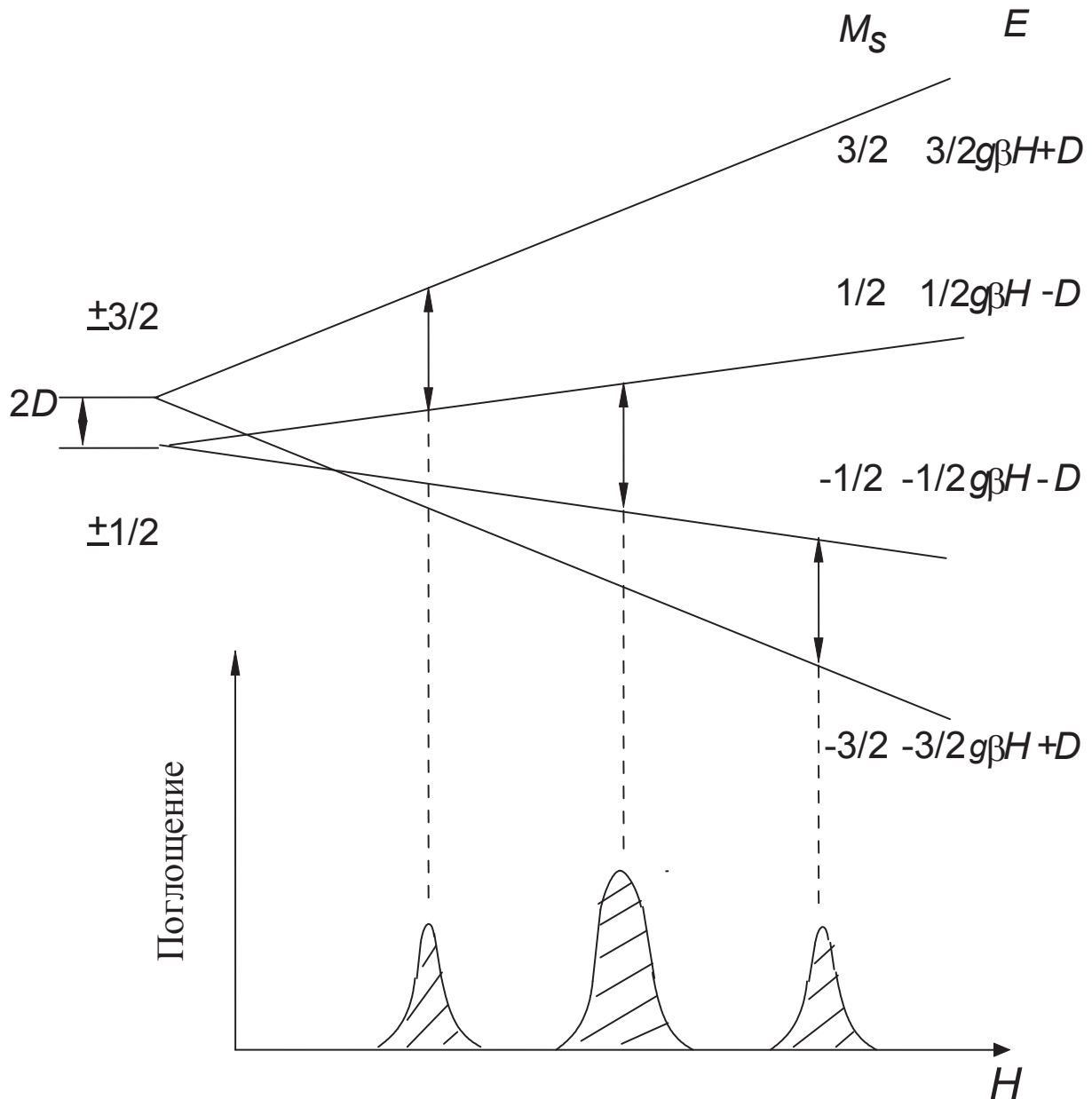


Рис. 9. Уровни энергии и спектр поглощения парамагнитного иона со спином  $S = 3/2$  и спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta H g S + D (S_x^2 - 1 / 3S(S+1))$$

(магнитное поле  $H$  направлено вдоль оси  $z$ )

В кристаллическом поле кубической симметрии расщепления спиновых уровней не происходит, поэтому магнитное поле приводит к эквидистантному расщеплению и в спектре ЭПР наблюдается лишь одна линия (см. рис. 3 на с. 14).

Число линий ТС в спектре ЭПР в случае кристаллических полей более низкой симметрии определяется числом уровней при снятии внешним полем спинового вырождения, т. е. спиновой

мультиплетностью  $(2S + 1)$ , и равно  $2S$ . Например, для иона  $\text{Cr}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^3 4f^0$ ) со спином  $S = 3/2$  основное состояние иона четырежды вырождено по спину,  $M_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  (см. рис. 6 на с. 21). Кристаллическое поле низкой симметрии может частично снять это вырождение, оставив два дублета:  $\pm 3/2$  и  $\pm 1/2$ . Внешнее магнитное поле снимает вырождение полностью, расщепляя один дублет на уровни  $+3/2$  и  $-3/2$ , другой – на  $+1/2$  и  $-1/2$ . В спектре наблюдается три линии поглощения. Расстояние между линиями тонкой структуры зависит от ориентировки кристалла в магнитном поле. Максимальное значение величины расщепления наблюдается при  $H$ , параллельной оси симметрии  $z$ .

### 1.7.3. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура спектров (СТС) возникает за счет дополнительного взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с собственным магнитным моментом ядра парамагнитного иона.

Число линий сверхтонкой структуры определяется спином ядра  $I$  и равно  $(2I + 1)$  по числу возможных ориентаций ядерного спина в магнитном поле (в отличие от числа линий ТС, равного  $2S$ , что связано с отличием в правилах отбора).

Характерной особенностью линий СТС является их эквидистантность и равная интенсивность (при комнатной температуре), наблюдаемые вследствие одинаковой заселенности подуровней, достаточно близко расположенных друг к другу.

Образование сверхтонкой структуры спектра ЭПР проиллюстрировано на рис. 10 на примере иона со спином электронной оболочки  $S = 1/2$  и спином ядра  $I = 3/2$ . В магнитном поле уровни с различными  $M_s$  дополнительно расщепляются на  $2I + 1 = 4$  подуровня с различными  $M_I$  за счет взаимодействия с ядром.

Между уровнями с различными значениями  $M_s$  и  $M_I$  происходят переходы, удовлетворяющие правилам отбора  $\Delta M_s = 1$ ,  $\Delta M_I = 0$ .



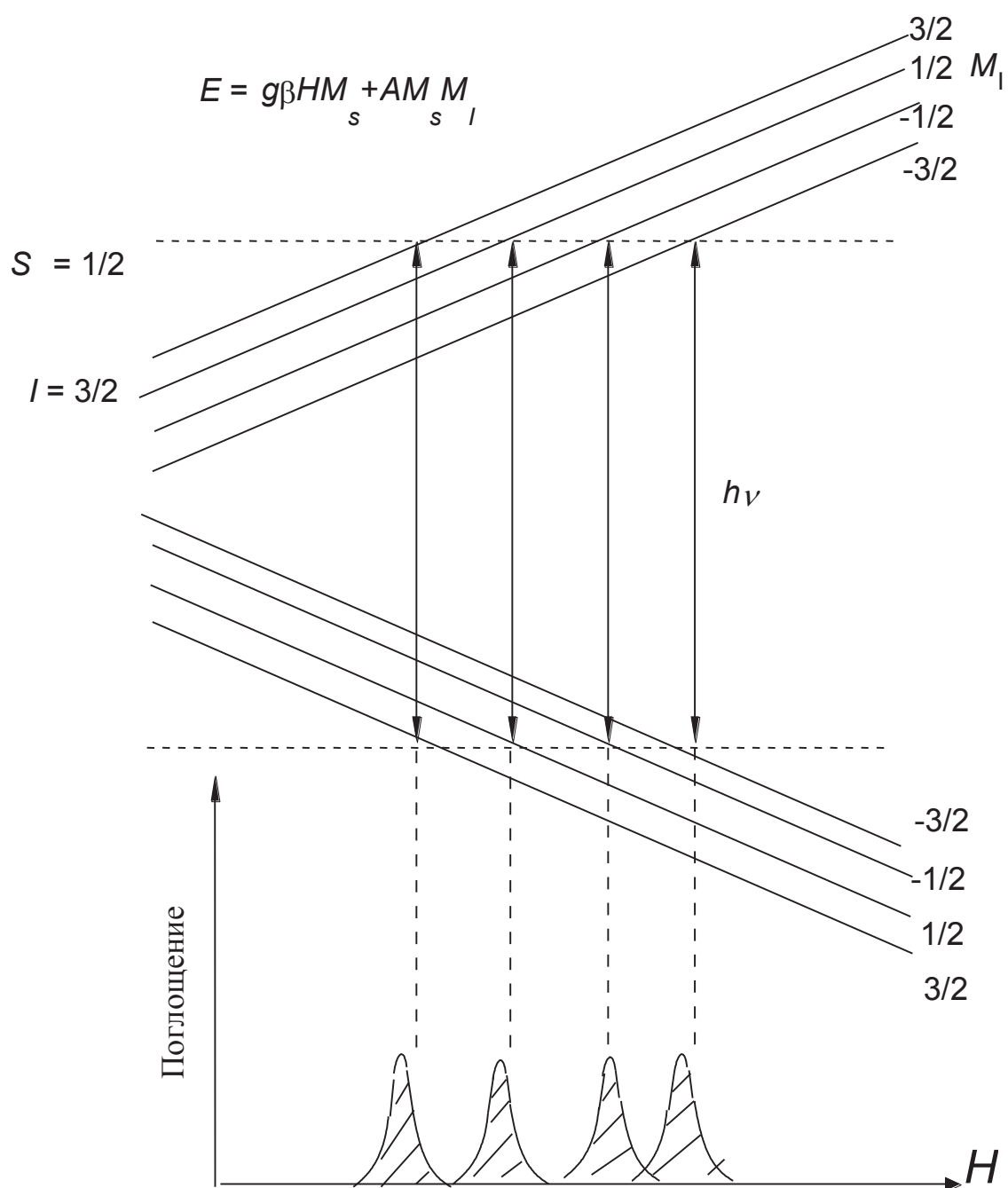


Рис. 10. Уровни энергии и спектр поглощения иона  
с  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$

Поскольку СТС несет информацию о «прикосновении» электрона к ядру, данная характеристика имеет первостепенное значение для определения электронной плотности в различных точках парамагнитного комплекса, типа химической связи элементов, дает существенную информацию о природе электронно-дырочных центров.



#### ***1.7.4. Лигандная сверхтонкая (суперсверхтонкая) структура и метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР)***

В случае, когда ядра соседних атомов (лигандов) имеют магнитные моменты (когда их ядерные спины не равны нулю), структура спектра ЭПР может усложниться вследствие взаимодействия магнитного момента электронной оболочки парамагнитного атома и магнитных моментов окружающих ядер.

Если рассмотреть упрощенную модель, в которой собственное ядро атома не обладает магнитным моментом, но вблизи есть атом с ядерным моментом, не равным нулю, то такое взаимодействие будет описываться (как и в случае собственной сверхтонкой структуры) слагаемым  $\mathcal{H}_3$  гамильтониана (4), но вместо спина собственного ядра туда войдет спин лиганда. Структура уровней будет соответствовать той, которая была построена на рис. 7 (в пренебрежении квадрупольным и ядерным взаимодействием), хотя значения константы (теперь уже лигандного) взаимодействия  $A$  будет значительно меньше из-за удаленности ядра лиганда. В более общем случае в гамильтониане необходимо суммировать вклады от нескольких ядер.

Пример дифференциального спектра ЭПР для случая, когда одновременно присутствует и лигандная (суперсверхтонкая – ССТС), и собственная сверхтонкая структура, показан на рис. 11. Сверхтонкое расщепление (СТС) в кластере  $\text{AlO}_4$  (примесный  $\text{Al}^{3+}$  замещает  $\text{Si}^{4+}$ ) обусловлено ядерным спином Al. Лигандное расщепление (ССТС) связано с взаимодействием электронной оболочки парамагнитного центра и ближайших ядер  $\text{Be}^{2+}$ .

Наблюдение сверхтонкой структуры с помощью ЭПР может оказаться затруднено рядом факторов, в первую очередь – уширением резонансных линий из-за взаимодействия парамагнитного центра с решеткой, другими центрами, а также из-за случайного разброса локальных магнитных полей. Лигандная структура может просто не разрешаться из-за слабости взаимодействия. Значительные преимущества при определении констант сверхтонкого взаимодействия дает метод двойного электронно-ядерного резонанса.

Метод основан на выравнивании населенности уровней с одинаковой проекцией ядерного спина (переходы показаны на рис. 10) с помощью интенсивного облучения электромагнитным полем сверхвысокой частоты  $\gamma$  с одновременным приложением дополнительного электромагнитного поля высокой частоты.

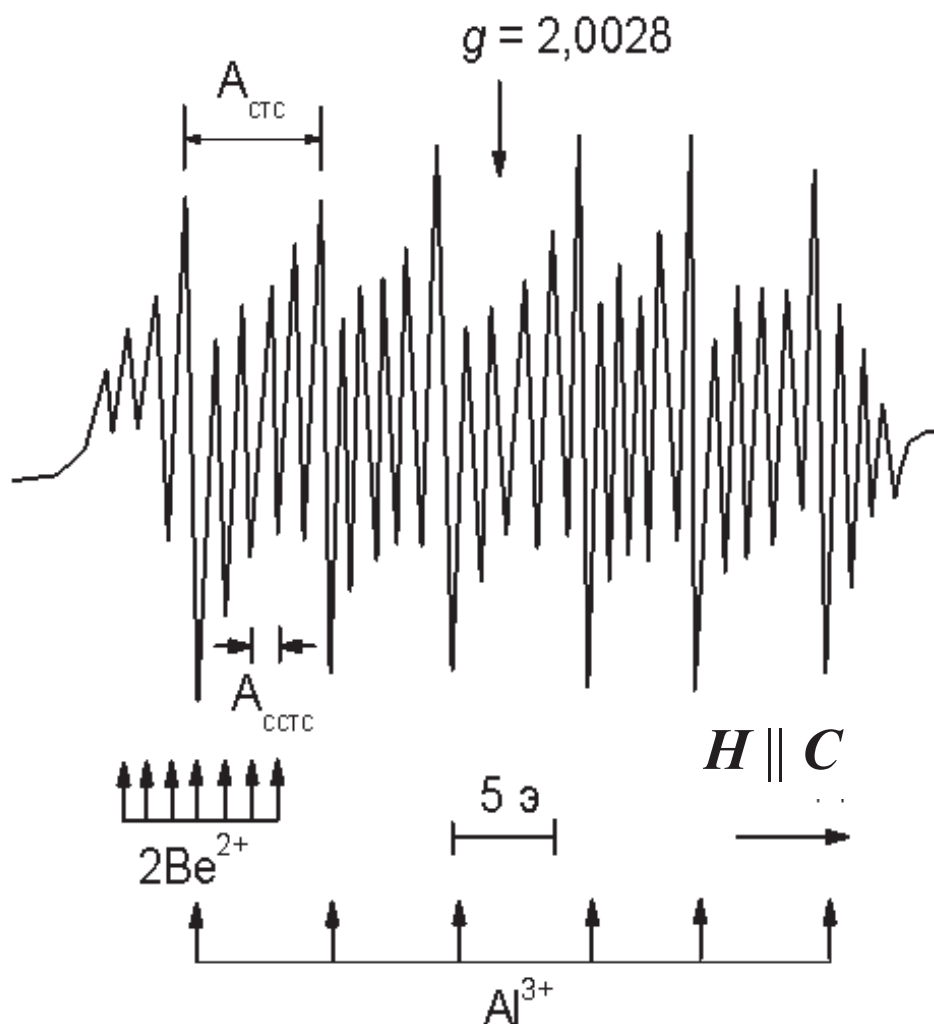


Рис. 11. Спектр ЭПР (дифференциальный) монокристалла  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  при  $T = 295 \text{ K}$ , полученный в результате  $\gamma$ -облучения:  
 $H$  – магнитное поле;  $C$  – кристаллическая ось;

Если энергия кванта такого поля равна расстоянию между соседними ядерными подуровнями (с одной и той же проекцией электронного спина), то между ними происходят резонансные переходы, что приводит к изменению населенности и, как следствие, к изменению поглощаемой энергии СВЧ поля. Меняя частоту ВЧ поля и регистрируя отклик, можно получить спектр

ДЭЯР, представляющий набор частот переходов между ядерными подуровнями, который позволяет определить значения констант сверхтонкого взаимодействия. В случае лигандного сверхтонкого взаимодействия при условии, что оно хорошо описывается приближением двух взаимодействующих магнитных диполей, по значению констант тензора  $A$  можно найти расстояние до ядра и его угловые координаты, т. е. получить прямую информацию о микроструктуре.

При измерениях методом ДЭЯР, как и методом ЭПР, точность определения параметров, описывающих спектр, и даже сама принципиальная возможность их определения в значительной степени зависят от вида сигналов: ширины, формы, интенсивности. Знание основных механизмов уширения часто позволяет подобрать наиболее оптимальные условия для проведения эксперимента. В свою очередь, исследование формы линии может дать дополнительную информацию о взаимодействиях в твердом теле.

### **1.8. Ширина и форма линии парамагнитного поглощения**

Ширина и форма линии поглощения характеризует взаимодействия электронов с окружением в процессе перехода. Следует остановиться на двух основных механизмах взаимодействия, приводящих к уширению линий.

Спин-решеточное взаимодействие – взаимодействие между электроном центра и ближайшим окружением посредством обмена фононами. Если бы такого механизма не было, то электроны, поглотившие квант электромагнитной энергии и перешедшие на верхний подуровень, не возвращались бы обратно, заселенности подуровней бы выравнивались и поглощения бы не наблюдалось. Однако при сильном спин-решеточном взаимодействии время жизни электрона на верхнем подуровне мало, что в силу принципа неопределенностей Гейзенберга приводит к размыванию энергии данного уровня и, следовательно, к сильному уширению линии поглощения. Это явление также может привести к отсутствию наблюдаемого сигнала ЭПР. В связи с тем, что спин-решеточное взаимодействие сильно зависит от температуры образца, измерения ЭПР обычно проводятся при азотных или гелиевых температурах.

Спин-спиновое взаимодействие – взаимодействие между неспаренными спинами, эффективность которого сильно зависит от концентрации парамагнитных центров. Наиболее важными механизмами такого взаимодействия являются диполь-дипольный и обменный.

Как правило, при преобладании спин-решеточных взаимодействий интегральная линия поглощения описывается законом Лоренца, при наличии же диполь-дипольного взаимодействия наблюдается гауссова форма.

### **1.9. ЭПР в неупорядоченных твердых телах**

Для описания спектра ЭПР в неупорядоченном теле в простейшем случае рассматривается ориентационно-неупорядоченная система парамагнитных центров. В ней все центры идентичны с точки зрения структуры окружения, т. е. в системе локальных магнитных осей характеризуются одними и теми же значениями параметров спин-гамильтониана, однако ориентация этих осей в пространстве (относительно любой фиксированной системы осей) случайна и описывается некоторой плотностью распределения. Анализ спектров ЭПР практически всегда проводится в предположении хаотического распределения, когда все ориентации локальных осей равновероятны. Примером твердого тела, в котором парамагнитные центры образуют такую систему, может служить идеальный поликристалл, состоящий из достаточно большого числа хаотически ориентированных зерен со структурой идеального кристалла, причем парамагнитные центры находятся только внутри зерен, т. е. влиянием границ можно пренебречь. Очевидно, что такая неупорядоченность может приводить к размытию (вплоть до исчезновения) сигналов ЭПР, зависящих от ориентации магнитного поля относительно осей центра.

Несмотря на сглаживающее действие неупорядоченности в спектрах, могут наблюдаться сингулярности – достаточно узкие линии и другие особенности (рис. 12), условием появления которых является наличие стационарных значений резонансной магнитной индукции. Когда резонансное значение магнитного поля в определенных пределах не зависит от его направления от-

носителем локальных осей центра (стационарное значение), сигналы от центров с различной ориентацией попадают в одно и то же место и в сумме дают особенность, которую можно наблюдать. Достаточным условием появления сингулярности в спектре ЭПР является обращение в нуль модуля градиента резонансного магнитного поля, рассматриваемого как функция углов, задающих его ориентацию в системе локальных осей парамагнитного центра.

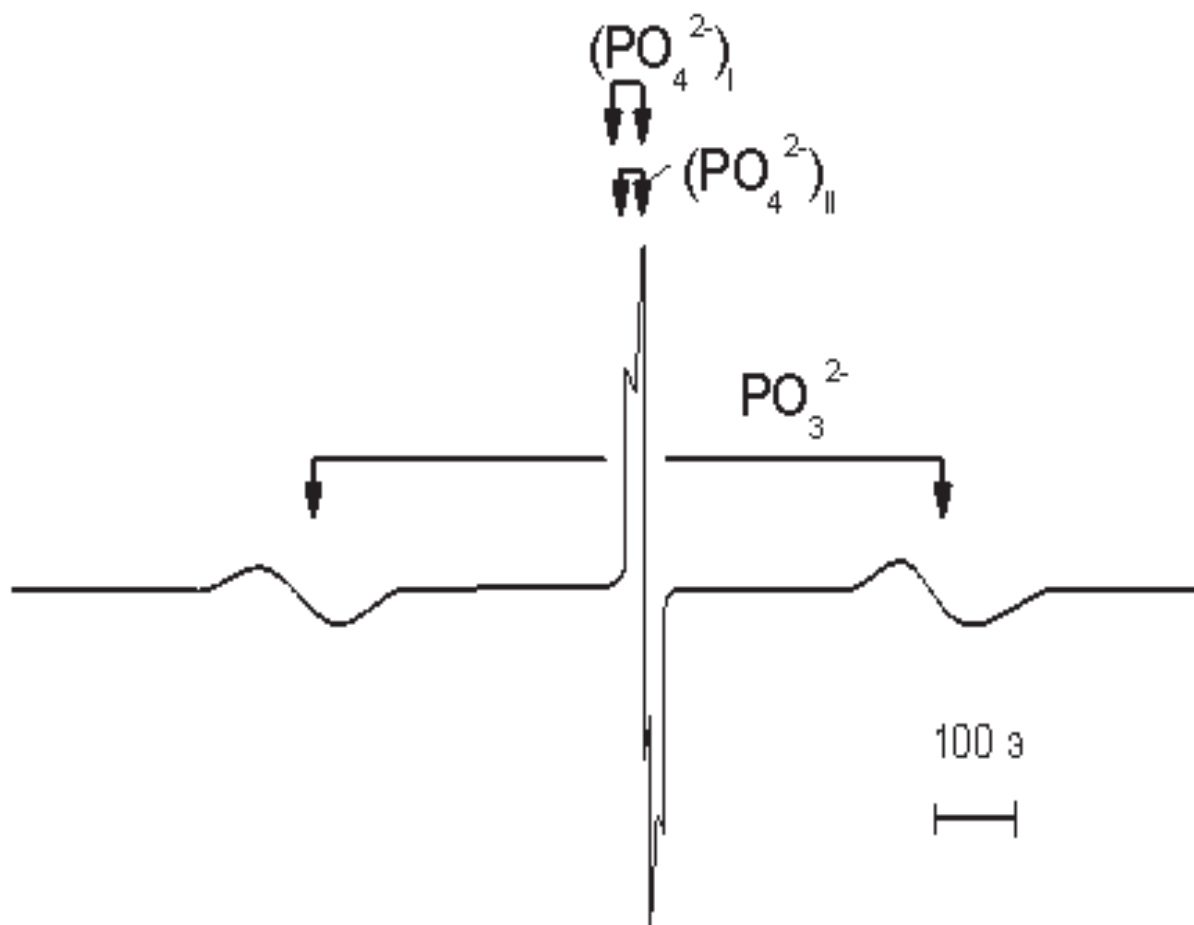


Рис. 12. Спектры ЭПР радиационных парамагнитных центров в фосфатном стекле  $\text{BeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  после нейтронного облучения: энергия пучка – 1 МэВ; доза облучения –  $4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; стрелками показано расщепление за счет сверхтонкого взаимодействия с ядром фосфора;  $(\text{PO}_4^{2-})_{\text{I, II}}$  – дырочные центры, образованные на тетраэдрах  $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) – электронный центр, образующийся благодаря наличию в тетраэдре вакансии кислорода

В более общем случае необходимо рассматривать структурно-неупорядоченную систему, в которой случайный характер носит не только ориентация локальных осей отдельных центров, но и значения параметров спинового гамильтониана в системе этих осей вследствие неупорядоченности структуры окружения парамагнитных центров. Резонансное магнитное поле в этом случае необходимо рассматривать как функцию  $N + 3$  случайных переменных – трех углов Эйлера, задающих ансамбль центров с различными ориентациями, и  $N$  параметров спинового гамильтониана, наборы значений которых описывают ансамбль центров с различными искажениями структуры окружения. Функция распределения параметров спинового гамильтониана в большинстве случаев выбирается в виде гауссиана. При описании число параметров максимально сокращается (путем отказа от учета малых эффектов низкой симметрии и параметров, слабо чувствительных к изменению кристаллической структуры).

Кроме поликристаллического, к неупорядоченным состояниям вещества можно отнести и аморфное (стеклообразное). Исследования показали, что в случае стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , так же как и в кристалле кварца, каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния и, следовательно, является общим для двух соседних тетраэдров (см. рис. 13). Введение в стекло модификаторов (например, Na в виде  $\text{Na}_2\text{O}$ ) сопровождается разрывами ковалентных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , что приводит к появлению «немостиковых» атомов кислорода, связанных только с одним атомом кремния. Число таких атомов кислорода равно числу ионов модификатора.

Анализ данных, полученных из опытов по дифракции, показывает, что структура аморфного  $\text{SiO}_2$  характеризуется таким же ближним порядком, что и структура кристалла, однако область, в которой сохраняется ближний порядок, ограничена лишь первой координационной сферой. Исчезновение дальнего порядка связано с разрывом связей, случайными флуктуациями состава, композиционной неупорядоченностью и т. п. Аналогичная ситуация имеет место и в других аморфных соединениях.

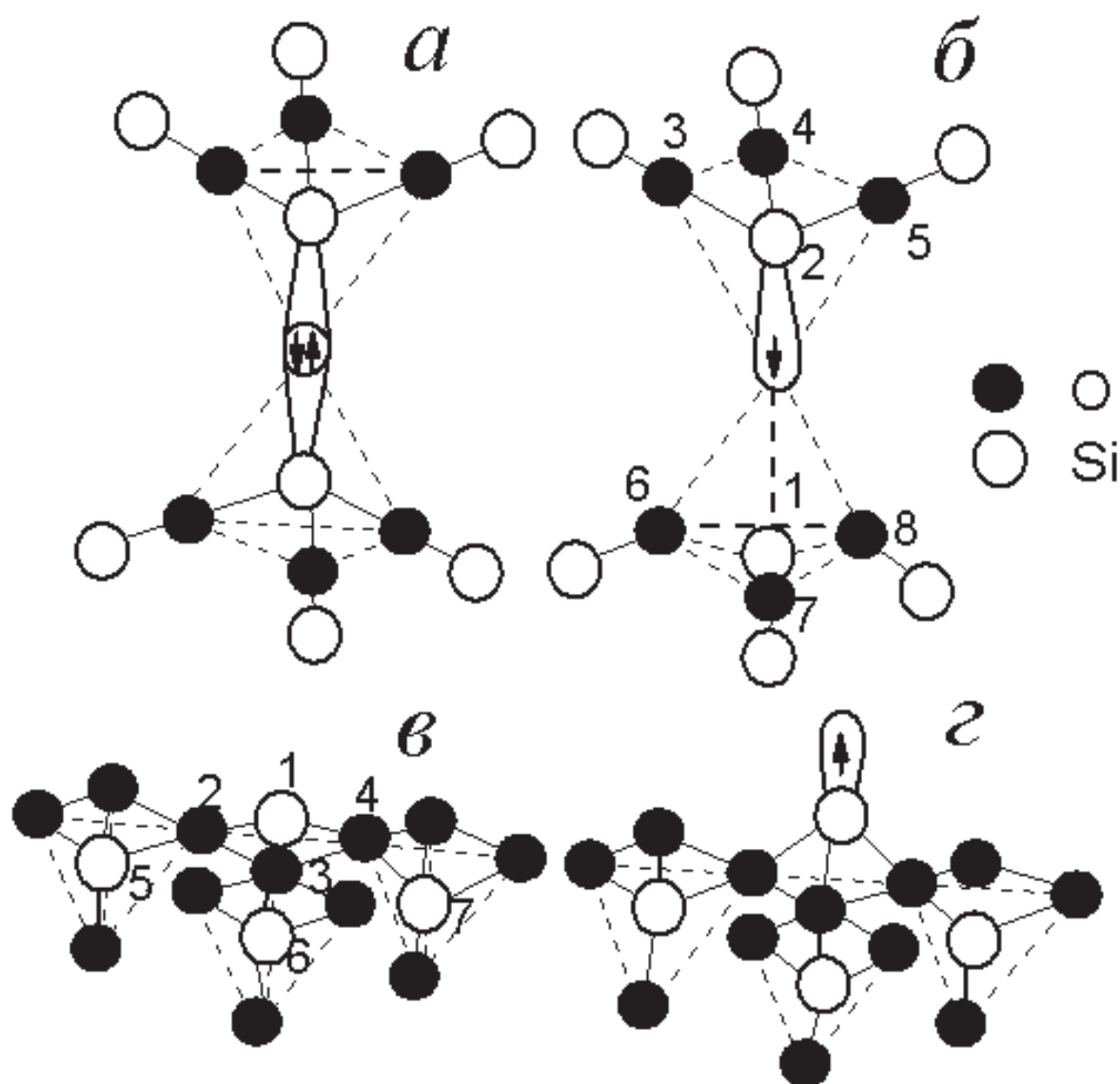


Рис. 13. Кластерные модели дефектных центров в  $\text{SiO}_2$ :

*a* – диамагнитная вакансия кислорода;

*б* – E' центр (парамагнитная вакансия кислорода);

*в* – поверхностный дырочный  $\text{Si}^{3+}$ -центр;

*г* – электронный центр  $\text{Si}^{3+}$  (E's), образующийся на поверхности

Изменения спектра ЭПР при переходе от монокристаллического к неупорядоченному (стеклообразному) состоянию иллюстрирует рис. 14, на котором показаны E' центр, а также дырочный центр  $\text{O}^-$  – «немостиковый» кислород с оборванной связью. Сигнал от центра  $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$  используется в качестве репера.



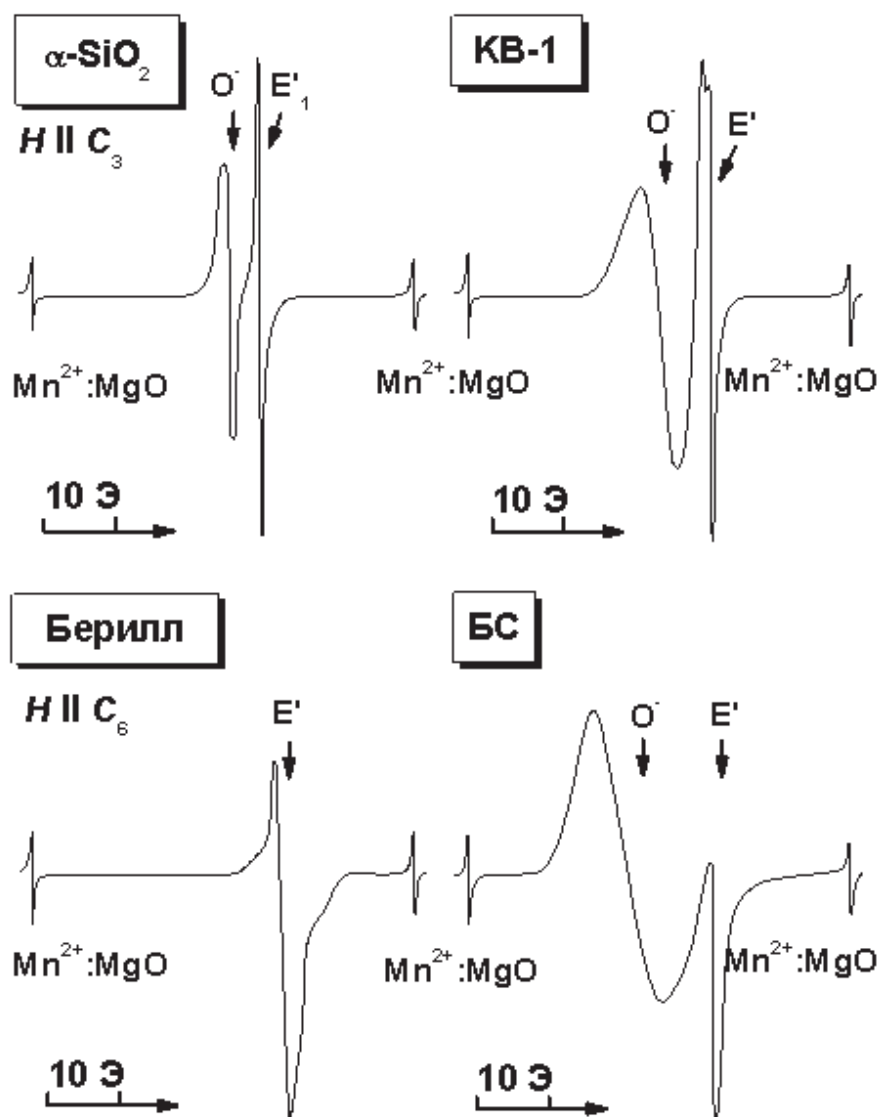


Рис. 14. Спектры ЭПР, облученных нейтронами ( $\Phi = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) кристаллических ( $\alpha\text{-SiO}_2$ , берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и стеклообразных (кварцевое стекло KB-1 и берилловое БС) силикатов

### 1.10. Основные принципы получения спектров ЭПР

Для практически легкодоступных полей длина волны электромагнитного излучения, поглощаемого при резонансе, лежит в радиодиапазоне, что позволяет для изучения ЭПР пользоваться высокочувствительной радиоаппаратурой.

Образец объемом в несколько кубических миллиметров помещается в резонатор, настроенный на длину волны, близкую к 3 см ( $\nu \approx 10 \text{ ГГц}$ ). Радиочастотное излучение генерируется



отражательным клистроном (генератором СВЧ), подводится к резонатору и отводится от него с помощью волноводов к детектору. Из условия резонанса по формуле (6) следует, что для наблюдения сигнала поглощения необходимо либо при фиксированном постоянном магнитном поле  $H$  определить резонансную частоту  $\nu$ , либо при фиксированной частоте провести сканирование магнитного поля. Для измерения ЭПР, как правило, применяют спектрометры, в которых частота переменного поля  $\nu$  поддерживается постоянной, а в широких пределах изменяется магнитное поле  $H$ , создаваемое электромагнитом. Развертка магнитного поля более предпочтительна, т. к. выходная мощность СВЧ-генератора и настройка СВЧ-тракта очень сильно зависят от частоты, причем типовые клистроны допускают изменение частоты только на 5–10 % от номинала, т. е. частотную развертку очень широких резонансных линий можно осуществлять только по частям.

Когда магнитное поле проходит через резонансное значение, спиновая система, помещенная в резонатор, поглощает небольшое количество энергии СВЧ-поля, а также вызывает небольшое изменение собственной частоты резонатора. Эти два фактора вызывают изменение СВЧ-мощности, падающей на детектор, приводя к изменению его выходного напряжения, которое может быть усилено и зарегистрировано. Такой достаточно грубый способ детектирования (прямое детектирование) применим лишь для сильно поглощающих образцов, например, для ферромагнетиков. Поглощение обычных парамагнетиков чрезвычайно мало, и вызываемые им изменения СВЧ-мощности сравнимы с ее хаотическими отклонениями, обусловленными несовершенством аппаратуры и не поддающимися стабилизации.

Для повышения чувствительности, как правило, используют модуляцию магнитного поля. Периодическое изменение магнитного поля в области резонанса приводит к периодическому изменению амплитуды СВЧ-колебаний на значение, пропорциональное сигналу поглощения. Детектор демодулирует СВЧ-колебания, или, другими словами, удаляет СВЧ и пропускает только сигнал, пропорциональный изменению амплитуды (огибающая на рис. 15). Для получения максимальной чувствительности при модуляции магнитного поля необходимо, чтобы модуляция была

сравнима с шириной линии, однако для точного определения формы линии необходимо, чтобы амплитуда модуляции была мала по сравнению с шириной линии. В большинстве ЭПР-спектрометров применяют два вида модуляции магнитного поля. Низкочастотная модуляция (с частотой порядка 50 Гц и амплитудой порядка 100 Э) используется для развертки магнитного поля вблизи установленного значения ( $H_0$ ). Кроме развертки  $H_{нч}$ , необходимой для непрерывного наблюдения сигнала на экране осциллографа, на поле  $H_0$  накладывается синусоидальная переменная составляющая  $H_{мод}$  с малой амплитудой (много меньше ширины линии поглощения) и частотой, много большей, чем частота развертки. При таких условиях в каждый момент времени магнитное поле  $H_0 + H_{нч}$  можно считать постоянным.

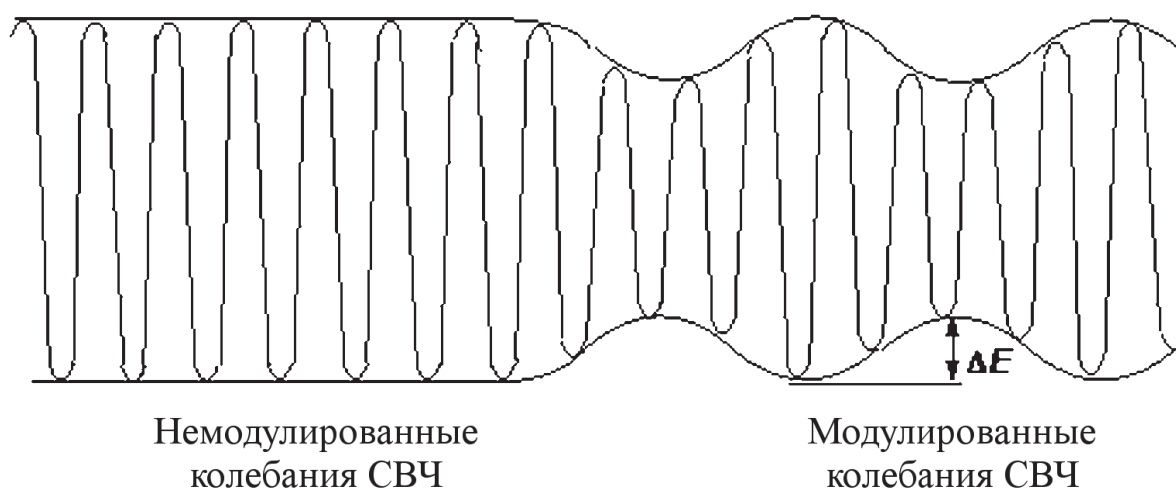


Рис. 15. Форма СВЧ-колебаний в отсутствие  
и во время резонансного поглощения:  
 $\Delta E/2$  – амплитуда модуляции, равная величине  
поглощения при прямом детектировании

Сигнал ЭПР, возникающий в различных точках резонансной линии в спектрометре с высокочастотной модуляцией магнитного поля, показан на рис. 16. Поле, модулированное по синусоидальному закону, преобразуется за счет нелинейности формы линии в сигнал, амплитуда которого приблизительно пропорциональна первой производной кривой поглощения на данном интервале.

Благодаря развертке, детектирование изменения амплитуды СВЧ-мощности осуществляется последовательно на всех участках линии, что позволяет получить сигнал ЭПР в форме первой производной линии поглощения.

Среди большого разнообразия установок для исследования спектров электронного парамагнитного резонанса на сегодняшний день спектрометры ЭПР фирмы «Брукер» являются наиболее широко распространенными.

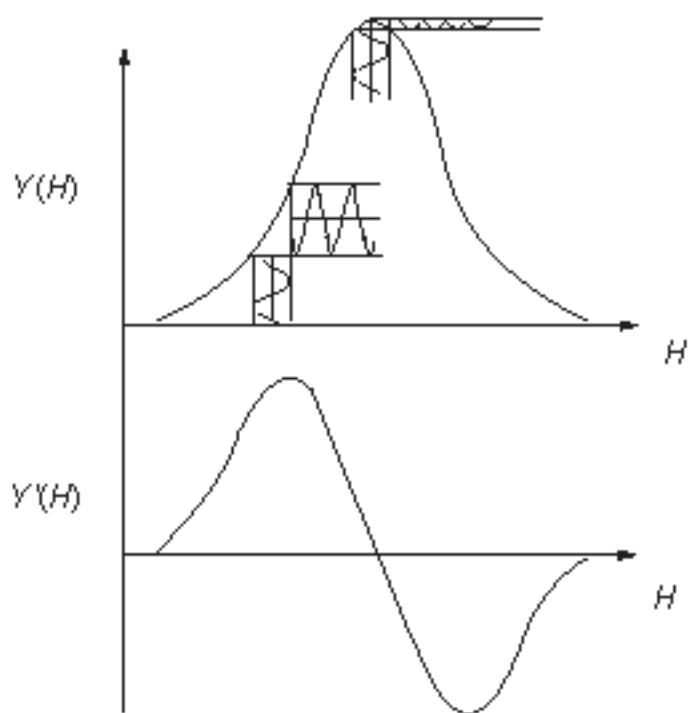


Рис. 16. Сигнал ЭПР, возникающий в различных точках резонансной линии  $Y(H)$  при высокочастотной модуляции (зависимость  $Y'(H)$  дает общий вид детектируемой производной)

## 2. УСТРОЙСТВО СПЕКТРОМЕТРА BRUKER E580 И ПРОЦЕДУРА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СПЕКТРА ЭПР

### 2.1. Устройство спектрометра

Большинство спектрометров ЭПР фирмы «Брукер» построены по модульному принципу конструкции (рис. 17).

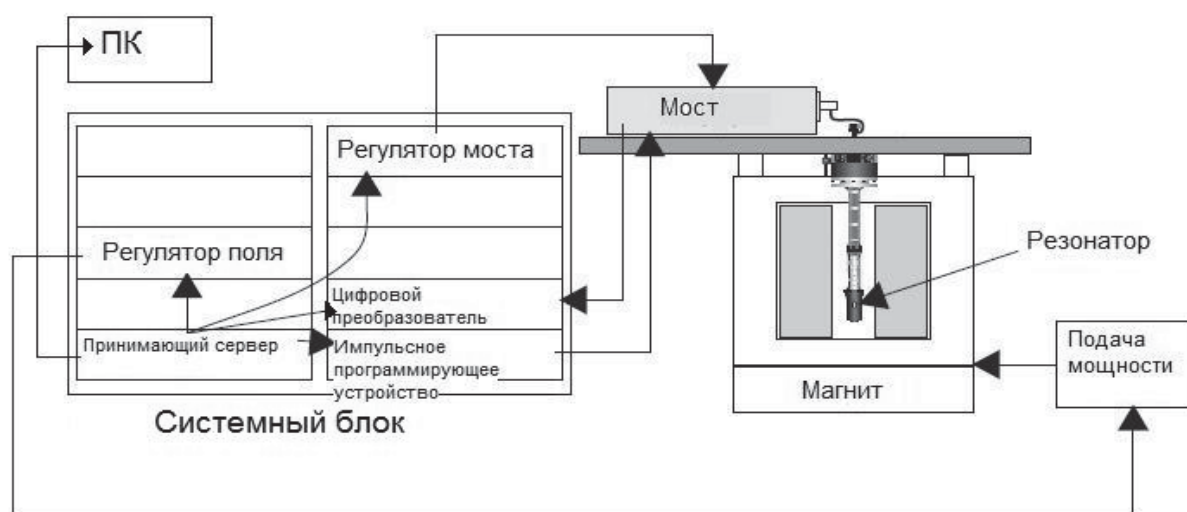


Рис. 17. Модули и компоненты спектрометра  
Bruker Elexsis E580

Рассмотрим подробнее каждый из модулей.

*Мостом* называют генератор СВЧ. Он осуществляет генерацию электромагнитных колебаний  $X$ -диапазона и формирует СВЧ-импульсы.

Блок СВЧ можно подразделить на две части (рис. 18). Первая часть – основная и содержит:

- 1) блок генератора изменяемой частоты, который генерирует СВЧ-колебания мощностью более 200 мВт;
- 2) схему стабилизации мощности на уровне 200 мВт. Схема стабилизации необходима по причине снижения выходной мощности СВЧ-генераторов на клистроне и на диоде Гана со временем;
- 3) аттенюатор 1, который регулирует мощность, подаваемую в СВЧ-резонатор;

4) циркулятор, который пропускает СВЧ от аттенюатора 1 к резонатору, а отраженный от резонатора сигнал подает на детектор;

5) детектор, ток через который зависит от падающей на него СВЧ-мощности.

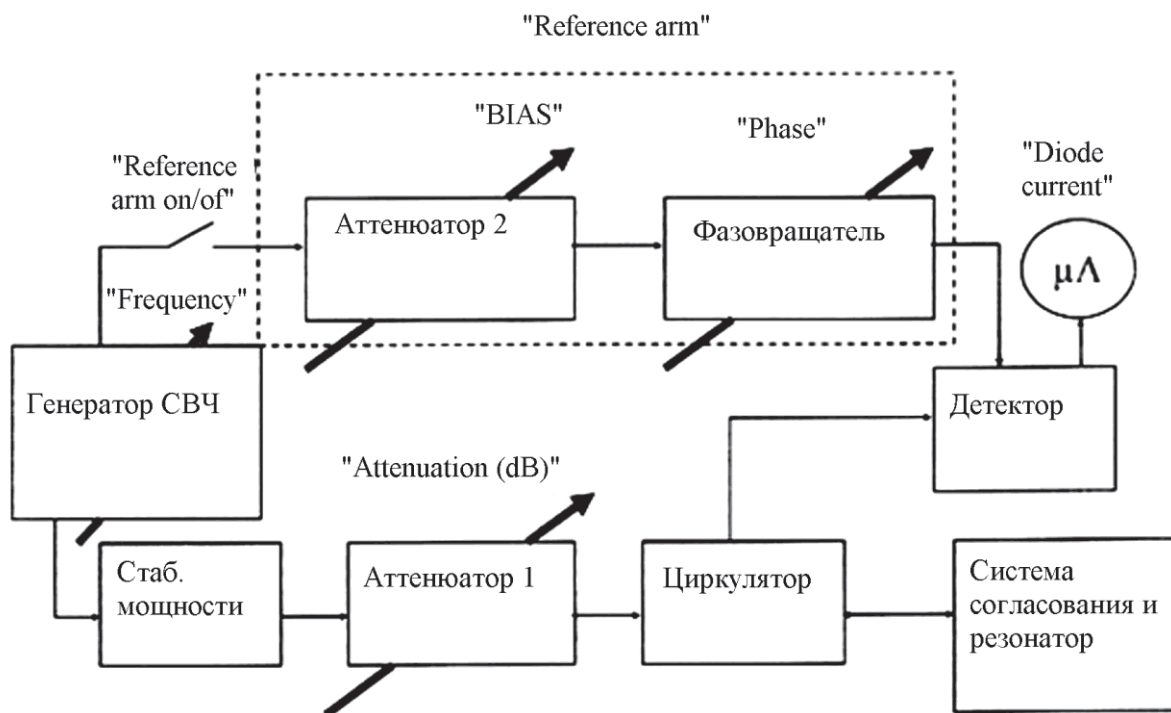


Рис. 18. Схема работы блока СВЧ в *CW*-режиме

Для регистрации неискаженного сигнала ЭПР желательно, чтобы СВЧ-детектор работал в линейном режиме. Рабочая точка кремневого СВЧ-диода, используемого в детекторе, выходит на линейный участок вольт-амперной характеристики диода только при токе через него порядка 200 мкА. Данное значение тока соответствует наиболее линейному участку его ВАХ. При полном согласовании резонатора с СВЧ-трактом отраженная от него мощность крайне мала и не может создать необходимый ток диода. Поэтому СВЧ-блок строится по мостовой схеме: в схему добавлено дополнительное опорное плечо *reference arm*, через которое на детектор поступает постоянная СВЧ-мощность, обеспечивающая необходимый ток смещения диода. Опорное плечо состоит из двух блоков:

1) аттенюатора 2, который задает необходимую мощность для получения нужного тока смещения диода;

2) фазовращателя, изменяющего фазу в опорном плече относительно основного сигнала. Фазовращатель необходим для того, чтобы можно было складывать два СВЧ-сигнала (сигнал, отраженный от резонатора и несущий информацию об ЭПР, и сигнал, обеспечивающий ток смещения диода) в фазе. В этом случае на выходе спектрометра наблюдается чистый сигнал ЭПР-поглощения, а чувствительность спектрометра максимальна.

*Резонатор* необходим для увеличения чувствительности спектрометра.

Сигнал ЭПР пропорционален добротности резонатора, поэтому для *СВ*-режимов спектрометра используют резонаторы с высокой добротностью. Для импульсных режимов добротность резонатора уменьшают, т. к. после импульса собственные колебания резонатора затухают не мгновенно, а с постоянной времени, прямо пропорциональной добротности. Эти колебания перегружают входные цепи усилителей спектрометра и приводят к невозможности измерять сигнал спада свободной индукции в течение некоторого времени, называемого временем парализации (*dead time*).

*Магнит* создает необходимую напряженность магнитного поля для наблюдения спектров ЭПР.

*Системный блок* содержит электронные блоки управления спектрометром, а также блок питания электронных схем. В зависимости от задач спектрометра комплектация консоли может различаться. Связь между блоками управления осуществляется по витой паре.

Все управление спектрометром осуществляется с помощью *персонального компьютера*, который соединен с системным блоком с помощью витой пары сети Ethernet. Управление осуществляется через программу Bruker X-EPR.

Спектрометр работает следующим образом. Ампула с образцом помещается в измерительный резонатор, в котором подвергается одновременному воздействию СВЧ и постоянного магнитного поля.

Если значение магнитного поля соответствует резонансному, то происходит поглощение веществом энергии СВЧ-поля, в результате чего на детекторе СВЧ выделяется сигнал поглощения, промодулированный высокой частотой. Далее сигнал поступает на усилитель,

где происходит его усиление, корректировка фазы и компенсация наводки опорной частоты. Демодулированный сигнал ЭПР проходит через фильтр низких частот, а затем подается на вход персонального компьютера и там анализируется.

## 2.2. Порядок работы на спектрометре Bruker Elexsis E580

### 1. Включение и проверка работоспособности спектрометра

- Включите питание системы – активируйте переключатель на стене.
- Включите водопроводную воду для охлаждения.
- Запустите программу Херг.
- Включите системный блок. Выключатель питания (зеленая кнопка) для консоли расположен в верхнем левом углу передней панели консоли.
- Включите теплообменник и систему снабжения магнитной энергией.
- Появится диалоговое окно с именем сервера – нажмите кнопку **ОК**. Через некоторое время программа установит связь со всеми блоками спектрометрами, и внизу программы появятся дополнительные окна.

### 2. Настройка блока СВЧ генератора и резонатора

- Включите окно Microwave bridge tuning настройки СВЧ тракта, нажав кнопку **Tuning Panel** (рис. 19).
- Установите СВЧ аттенюатора на 30 дБ. Стрелки аттенюатора слева изменяются на 10 дБ, а справа – с шагом 1 дБ.
- Вставьте образец в резонатор. Трубка должна свободно входить. Нижняя часть образца должна лежать в углублении на пьедестале. Затяните верхнюю гайку, чтобы пробирка держалась на месте.
- С нажатия любой кнопки вверх или вниз меню Auto Tune начинается процедура автоматической настройки. Если вы не уверены, что поиск должен идти вверх или вниз, не волнуйтесь: частоты будут проверяться до предела, а затем их сканирование будет производиться в другом направлении, пока не настроится частота, фаза и амплитуда в



опорном плече спектрометра. Если есть ошибки, попробуйте ручную настройку, описанную ниже.

- В правой части окна есть три ползунка, позволяющие изменять частоту и регулировать амплитуду и фазу в опорном плече спектрометра. Слева от них расположены кнопки режимов настройки.

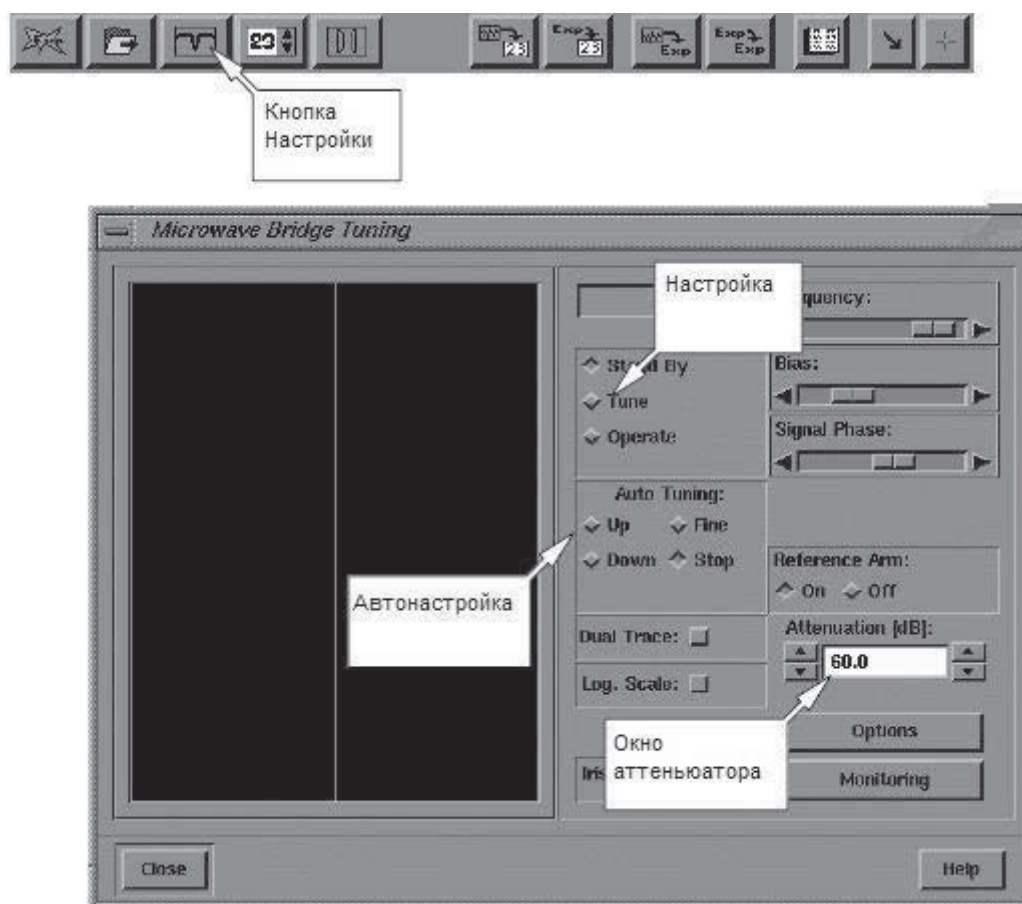


Рис. 19. Окно настройки работы с СВЧ генератором

*Stand By* – ждущий режим генератора СВЧ, СВЧ-мощность на выход блока не подается.

*Tune* – режим пилообразного изменения частоты генератора СВЧ, зависимость изменения тока через детектор от частоты отображается в левой части окна. Центральная серая вертикальная линия на экране слева соответствует частоте, на которой будет работать генератор после перехода в режим **Operate**.

*Operate* – режим основной работы генератора СВЧ, частота генератора соответствует примерно середине (серая вертикальная прямая) диапазона пилообразной модуляции частоты в режиме *Tune*.

При включении спектрометра включается режим **Stand By**. Необходимо выключить опорное плечо reference arm спектрометра кнопкой **reference arm off**, после чего включить режим **Tune**.

Оптимальная мощность, соответствующая режиму **Tune**, составляет 20 дБ. Именно это значение необходимо выставить в окне **Attenuation** сразу после включения СВЧ- блока из режима **Stand By**. За этим значением необходимо внимательно следить, т. к. большая мощность может повредить детекторный тракт спектрометра.

- Слева в окне появится зеленая кривая, соответствующая АЧХ СВЧ-тракта. Перестраивая частоту центра этой развертки ползунком **Frequency**, нужно увидеть резонансную кривую резонатора в виде узкого провала (рис. 20). Этот сигнал возникает, т. к. на частоте, соответствующей частоте собственных колебаний в резонаторе, СВЧ-энергия эффективно отбирается из СВЧ-тракта и рассеивается внутри резонатора. На других же частотах практически вся энергия отражается от резонатора и попадает на детектор. Обнаружив сигнал поглощения резонатора, нужно, применяя более тонкую настройку частоты ползунком **Frequency**, подвинуть сигнал поглощения примерно на центр окна с АЧХ.

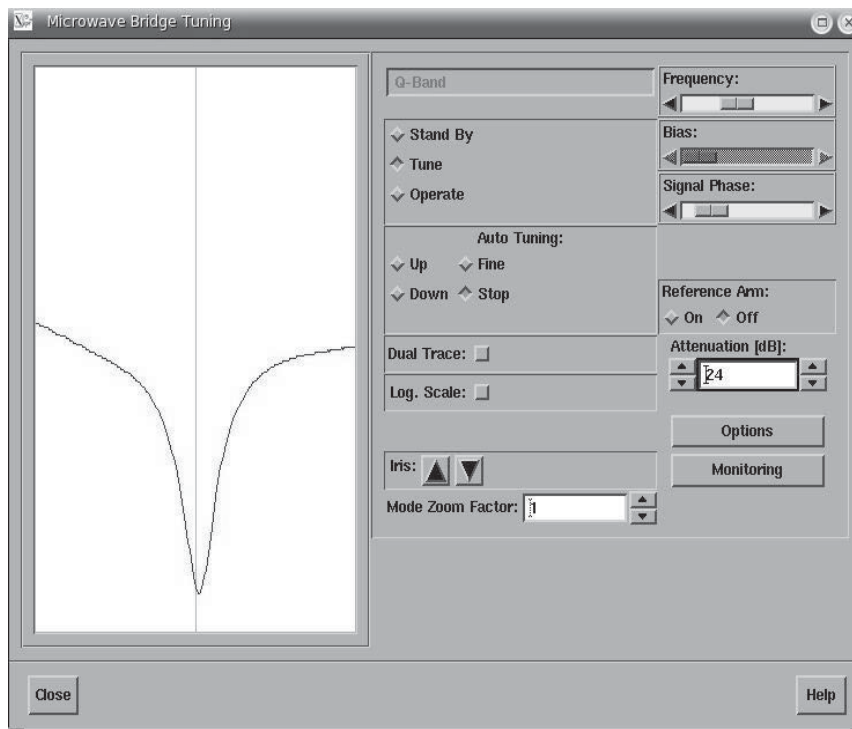


Рис. 20. Резонансная кривая

- После этого, изменяя согласование, сделайте зону поглощения резонатора как можно более глубокой. Минимум дна зоны соответствует оптимальному согласованию, при котором вся энергия СВЧ рассеивается внутри резонатора. Далее, в случае необходимости, вновь сместите ползунком **Frequency** зону поглощения так, чтобы она приходилась на центр окна с АЧХ. На данном этапе вы выполнили первичную настройку частоты СВЧ и согласования.
- Перейдите в режим **Operate**. Развертка по частоте выключена, и генератор работает на заданной частоте (частота отображается на индикаторе СВЧ-блока и в нижней части окна программы).
- Включите опорное плечо мостовой схемы блока СВЧ, переведя кнопку **Reference Arm** в положение **On**. При этом разрешается управление ползунком **Bias**. Установите затухание **Attenuation 60 dB**, тем самым полностью закрывая рабочее плечо СВЧ-блока. В этом случае ток диода задается только СВЧ-мощностью опорного плеча. Оптимальный для детектирования ток диода составляет 200 мкА. Ползунком **Bias** регулируйте затухание в опорном плече и выставляйте ток диода детектора 200 мкА.
- Вновь включите развертку частоты, переходя в режим **Tune**, и уменьшите затухание **Attenuation** до **20 dB**. На экране может наблюдаться сигнал, смещенный от центра и несимметричный. Это связано с тем, что фаза отраженной от резонатора электромагнитной волны также зависит от частоты генератора (дисперсия). Если фазы опорного и отраженного сигнала не совпадают, то сигнал дисперсии начинает примешиваться к сигналу поглощения резонатора. Если при включении **Reference Arm** форма зоны поглощения резонатора искажается и перестает быть симметричной, то необходимо подстроить фазу фазовращателя опорного плеча ползунком **Signal Phase** до появления провала, по форме совпадающего с зоной поглощения при выключенном **Reference Arm**.
- Сделайте точные настройки. Вновь перейдите в режим **Operate**. Отрегулируйте в небольших пределах ползунок **Signal Phase**, добиваясь максимального тока детектора. Ток детек-

тора определяется суммой опорного сигнала **bias** и сигнала, отраженного от резонатора. Следовательно, ток максимален, когда они складываются в фазе.

- Окончательно настройте согласование. Ток детектора определяется суммой опорного сигнала **bias** и сигнала, отраженного от резонатора. Если согласование с резонатором полное, то отраженный от резонатора сигнал отсутствует и ток детектора будет задаваться опорным плечом. Ранее ток мы настроили на 200  $\mu\text{A}$ . Если же ток отклоняется от этого значения, от резонатора отражается часть мощности. Поэтому ручкой согласования добиваются тока детектора, равного 200  $\mu\text{A}$ . Важно также следить за сигналом ошибки АПЧ (**lock Offset**): если сигнал ошибки выйдет за границы шкалы, то необходимо откорректировать частоту генератора.
- Постепенно уменьшая затухание до **0 dB**, скорректируйте согласование резонатора. В результате ток должен оставаться на значении 200 мкА при любом затухании от 60 до 0 дБ.
- Настройте частоту генератора. В блоке СВЧ есть система АПЧ **Lock Offset**, которая поддерживает значение частоты генерации равным значению резонансной частоты резонатора. Для индикации значения ошибки в установке частоты, которую компенсирует система ЛПЧ, служит индикатор АПЧ **Lock Offset**. Ошибку АПЧ сводите к 0 ручкой **Frequency** (следует использовать стрелочки точной настройки частоты, чтобы случайно не выйти из минимума поглощения при низком значении затухания).
- Закройте окно **Microwave bridge tuning**.

### 3. Построение спектра

- Чтобы начать измерения, соответствующей кнопкой 1 (рис. 21) откройте вкладку **Build Experiment**. Выберите меню **CW**, нажмите **Create**.
- Настройку параметров эксперимента можно проводить в двух режимах. Если нажать кнопку **Parameters To Hardware** (кнопка 2 на рис. 21), то все изменяемые параметры будут переданы блокам спектрометра и произойдет изменение реальных физических величин и параметров. Когда кнопка отжата, изменение параметров в программе не влияет на их реальное значение.

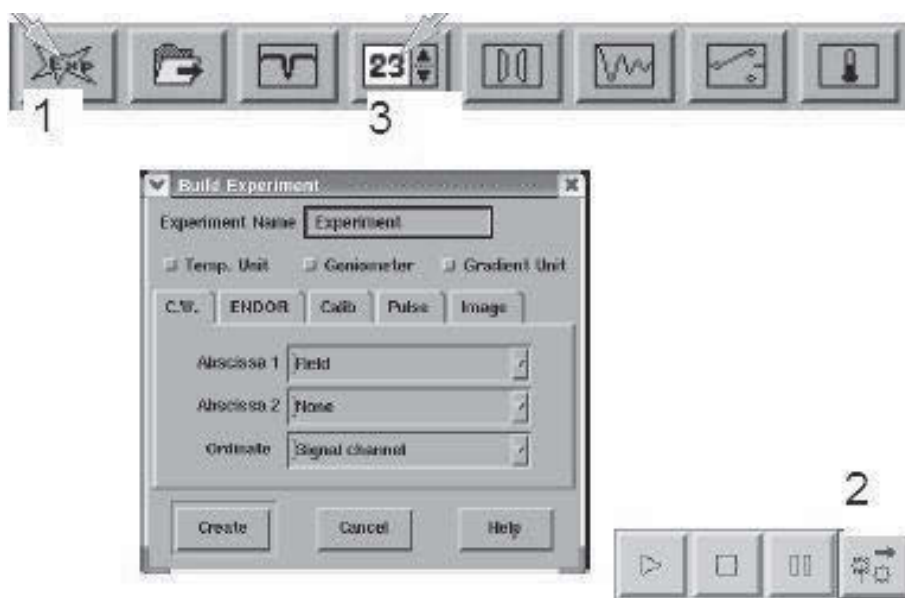


Рис. 21. Меню создания эксперимента

- Параметры стационарного режима можно редактировать, нажав на кнопку 3. В появившемся окне имеются в наличии несколько вкладок, относящихся к блоку усиления и синхронного детектирования, блоку развертки магнитного поля, блоку СВЧ и системе усреднения данных. Основные параметры блока усиления и синхронного детектирования включаются выбором вкладки **Signal Channel** (рис. 22).

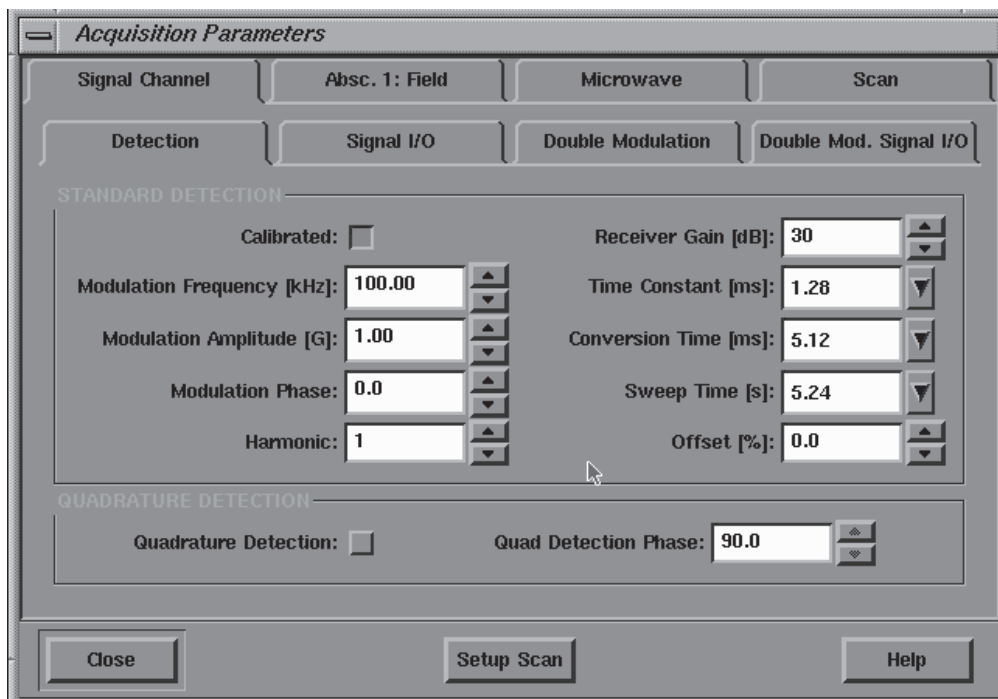


Рис. 22. Параметры блока усиления и синхронного детектирования

- **Меню Detection:**

*Receiver Gain* – коэффициент усиления приемника. Усиление следует подбирать таким образом, чтобы сигнал полностью заполнял динамический диапазон АЦП. Слишком маленькое усиление приведет к появлению шума дискретизации АЦП, а слишком сильное – к перегрузке АЦП;

*Offset* – уровень нуля, схема коррекции нуля АЦП. Служит для более полного использования диапазона АЦП при записи узких линий ЭПР на фоне больших по интенсивности широких линий;

*Time Constant* – постоянная времени. Определяет граничную частоту ФНЧ. Если время слишком мало, то отношение сигнал–шум ухудшится. Если слишком велико, исказится форма линии;

*Conversion Time* – время, за которое будет снята одна точка. Это время, помноженное на количество точек (задаваемое во вкладке **Acquisition Parameters – Absc. 1: Field**), даст время, которое будет затрачено на запись спектра;

*Modulation Frequency* – частота модуляции. Обычно используется значение 100 кГц;

*Modulation Amplitude* – глубина модуляции. Для точной записи формы линии ЭПР не должна превышать одной десятой от ширины линии.

**Вкладка Acquisition Parameters – Absc. 1: Field:**

*Field Position* – текущее значение поля;

*Center Field* – центральное значение поля, относительно которого осуществляется развертка;





*Sweep Field* – диапазон развертки поля (симметрично относительно значения Center Field);

кнопки *Left*, *Center* и *Right* переводят текущее значение поля в начало, середину и конец диапазона развертки;

*Number Of Points* – количество точек, которые будут измерены в указанном диапазоне развертки.

Дополнительные настройки приводятся **Acquisition Parameters – Microwave** и **Acquisition Parameters – Scan**. *Attenuation* дублирует регулировку затухания в панели Tune. *Number Of Scans* – количество сканов.



- Закройте меню **Acquisition Parameters**.
  - Начать запись спектра можно нажатием на кнопку . В этом случае магнитное поле в зависимости от выбора *SweepDirection* с максимальной скоростью изменится до минимального или максимального значения диапазона протяжки, после чего начнется процесс записи спектра. Отменить выполнение записи можно повторным нажатием на кнопку . Кнопки   отменяют или приостанавливают запуск новых измерений в режиме накопления данных, т. е. в случае, если параметр Number Of Scans отличен от 1. В случае же равенства единице Number Of Scans эти кнопки не оказывают никакого влияния на процесс записи.
4. Включение спектрометра
- Откройте настройки **Microwave bridge tuning**. Включите генератор СВЧ в ждущий режим – **Stand By**. Атенюатор будет автоматически установлен на 60 дБ. Закройте меню.
  - Вертикально удалите образец из резонатора, придерживая пробирку и откручивая аккуратно гайку.
  - Для отключения от спектрометра в спадающем меню **Acquisition** выберите **Disconnect From Spectrometer**.
  - Чтобы выйти из программы Xepg, нажмите на панели меню **Файл**, а затем нажмите кнопку **Exit**.
  - Выключите теплообменник и систему снабжения магнитной энергией. (Инструкция для малых блоков питания.)
  - Выключите водопроводную воду.
  - Выключите питание системного блока. Выключатель питания (красная кнопка) расположена в верхнем левом углу передней панели.
  - Выключите питание системы.



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем состоит сущность явления ЭПР?
2. Поясните принципы реализации метода ЭПР-спектроскопии.
3. Каков физический смысл основных параметров спектров ЭПР?
4. С чем связано явление анизотропии сигнала ЭПР в монокристаллах?
5. Какие факторы влияют на форму и ширину линий ЭПР?
6. Что такое спин-гамильтониан?
7. Чем обусловлено появление тонкой и сверхтонкой структуры спектров ЭПР?
8. Каковы основные области применения метода ЭПР?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Альтшулер С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Бочкарев. М. : Наука, 1972. 672 с.

Гончаров Г. Н. Спектроскопические методы в геохимии / Г. Н. Гончаров, М. Л. Зорина, С. М. Сухаржевский. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 292 с.

Зацепин А. Ф. Парамагнитные дефекты в гамма-облученных Na/K-силикатных стеклах / А. Ф. Зацепин, В. Б. Гусева, М. Ю. Артемов // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 9. С. 1667–1674.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. М. : Наука, 1978. 792 с.

Клява Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел / Я. Г. Клява. Рига : Зинатне, 1988. 320 с.

Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. М. : Недра, 1975. 328 с.

Парамагнитные дефекты в нейтронно-облученных кристаллах фенакита / В. Б. Гусева [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, вып. 4. С. 643–650.

Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. М. : Мир, 1970. 557 с.

ЭПР-спектроскопия парамагнитных дефектов в твердых телах : методические указания / сост. А. Ф. Зацепин, Ю. В. Щапова. Екатеринбург : УГТУ, 1998. 26 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### *Лабораторная работа*

##### Цель работы

1. Изучение физических основ метода ЭПР-спектроскопии.
2. Ознакомление с принципом действия и приобретение практических навыков работы на спектрометре Bruker Eleksis E580.
3. Освоение методики экспериментальных исследований парамагнитных центров в кристаллических и стеклообразных диэлектриках.
4. Освоение методик компьютерной параметризации экспериментальных спектров ЭПР.

##### Лабораторное оборудование и программа работы

Для получения спектров ЭПР в лабораторной работе используется спектрометр Bruker Eleksis E580. Визуальная индикация сигнала и обработка результатов осуществляется с использованием программы Херг.

##### Программа работы

1. Изучить по рекомендуемой литературе и гл. 1 данной работы физические основы метода ЭПР-спектроскопии.
2. Ознакомиться с устройством и принципом работы спектрометра Bruker Eleksis E580.
3. Выполнить экспериментальное задание, связанное с регистрацией с помощью спектрометра Bruker Eleksis E580 сигналов парамагнитного поглощения в исследуемых образцах.
4. Провести компьютерный анализ полученных спектров и определить основные параметры парамагнитных центров.

Варианты экспериментальных заданий и методические указания

##### *Задание 1*

*Снять спектр ЭПР кристалла  $MgO:Mn^{2+}$ , являющегося в данной работе эталонным образцом, предварительно определив, является ли спектр данного образца изотропным или анизо-*

*тропным. Подсчитать число линий тонкой и сверхтонкой структуры. Определить значение g-фактора в единицах фактора спектроскопического расщепления g.*

Спин электронной оболочки иона  $n^{2+} = 5/2$ , спин ядра  $I = 5/2$ , поэтому в магнитном поле каждый из 6 уровней с различными  $M_S$  дополнительно расщепляется на  $2I + 1 = 6$  подуровней с различными  $M_I$  за счет взаимодействия с ядром Mn. Между уровнями с различными значениями  $M_S$  и  $M_I$  происходят переходы, удовлетворяющие правилам отбора  $\Delta M_S = 1$ ,  $\Delta M_I = 0$ . В случае, если симметрия кристаллического поля ниже кубической, спектр анизотропен и расстояния между уровнями с различными  $M_S$  неодинаковы, т. е. наблюдается тонкая структура с дополнительным сверхтонким расщеплением. При высокой симметрии кристаллического поля спектр близок к изотропному и тонкая структура отсутствует.

В спектре эталона должны присутствовать шесть линий сверхтонкой структуры, g-факторы которых составляют  $g_1 = 2,1467$ ,  $g_2 = 2,0915$ ,  $g_3 = 2,0377$ ,  $g_4 = 1,9853$ ,  $g_5 = 1,9343$ ,  $g_6 = 1,8847$ . Их можно использовать для градуировки оси абсцисс (шкалы магнитного поля) непосредственно в значениях g-фактора, что впоследствии даст возможность определять g-фактор для других образцов при условии, что настройка развертки спектрометра не изменилась после снятия эталонного спектра.

## *Задание 2*

*1) Исследовать ориентационные зависимости спектров ЭПР кристалла изумруда  $Be_3Al_2Si_6O_{18}:Cr^{3+}$ . Рассчитать значения g-фактора, представить графически зависимость его величины от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла, определить  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$ . Ориентация образца относительно осей кристалла известна.*

*2) Исследовать ориентационные зависимости спектров ЭПР кристалла рубина  $Al_2O_3:Cr^{3+}$ . Рассчитать значения g-фактора, представить графически зависимость его величины от направления магнитного поля, действующего на кристалл.*

Ориентационные зависимости спектров ЭПР монокристаллов получают с помощью гониометрического устройства вращением образца вокруг оси, перпендикулярной направлению постоянного магнитного поля спектрометра, на  $360^\circ$ . Вращение образца и регистрацию спектров ЭПР в каждом положении следует производить с шагом от  $10$  до  $20^\circ$ . Результаты требуется представить в виде круговой диаграммы зависимости  $g$ -фактора от угла поворота образца. Для образца изумруда, ориентированного в держателе так, что вращение кристалла происходит вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии кристалла, крайние значения резонансного поля соответствуют совпадению главных осей тензора  $g$ -фактора с направлением магнитного поля. Это дает возможность определить значения  $g_\perp$  и  $g_\parallel$  для центра ЭПР аксиальной симметрии. Отметим, что в общем случае низкой (ромбической) симметрии центров и при произвольной ориентации монокристалла для определения главных значений  $g$ -тензора необходимо производить вращение в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Фактор спектроскопического расщепления  $g$  рассчитывается обычно из условия резонанса по известным значениям рабочей частоты  $\nu$  спектрометра и резонансного поля  $H_0$  (см. формулу (3) со с. 24). Резонансному значению магнитного поля соответствует точка пересечения кривой поглощения (записанной в форме первой производной) с нулевой линией (рис. П.1.1).

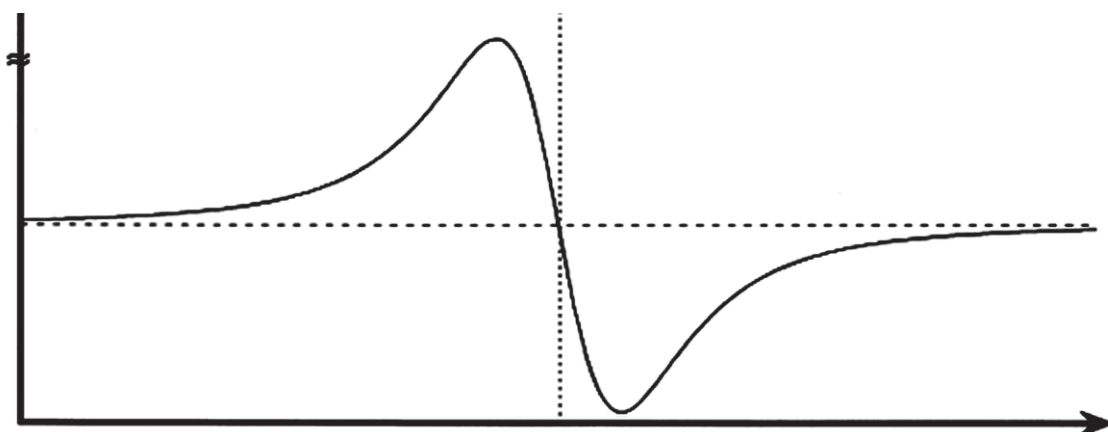


Рис. П.1.1. Кривая парамагнитного поглощения в форме первой производной

### Задание 3

*Зарегистрировать спектры ЭПР серии гамма-облученных фосфатных стекол различного состава. Посчитать число линий сверхтонкой структуры и определить спин ядра, за счет которого происходит сверхтонкое расщепление. Определить, является ли спектр ЭПР изотропным или анизотропным. Найти значение g-фактора, постоянных сверхтонкой структуры  $A$  и ширину резонансных линий в спектрах. Объяснить различия параметров спектров образцов в исследуемой серии стекол исходя из известных данных о составе и структуре образцов.*

Расщепление за счет сверхтонкого взаимодействия определяется слагаемым спинового гамильтониана  $SAI$ , причем основной вклад в положение уровней будут давать диагональные матричные элементы этого оператора (построенные на волновых функциях ядерного и электронного спинов), т. е. слагаемое вида  $A_{zz}S_zI_z$ . Можно показать, что в случае, когда парамагнитный центр изотропен (изотропны  $g$ , и  $A$  тензора, и  $A_{zz} = A$ ), расстояние между линиями переходов  $|M_S, M_I\rangle$  и  $|M_S+1, M_I\rangle$  составит  $\Delta H = A/g\beta$ .

Ширина и форма линии интегральной интенсивности парамагнитного поглощения  $Y(H)$  в большинстве случаев могут быть описаны законом Гаусса

$$Y(H) = Y_0 \exp(\ln 2 (H - H_0)^2 / (1/2 \Delta H_{1/2})^2),$$

где  $H_{1/2}$  – ширина сигнала поглощения на полувысоте (связана с шириной сигнала в виде производной линии поглощения соотношением  $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{pp} = (2 \ln 2)^{1/2} \approx 1,776$ ;  $\ln 2 \approx -0,693$  или законом Лоренца

$$Y(H) = Y_0 / (1 + (H - H_0)^2 / (1/2 \Delta H_{1/2})^2),$$

в соответствии с которым  $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{pp} = 3^{1/2} \approx 1,7321$ .

Линия формы Лоренца имеет более «размазанные» крылья по сравнению с крыльями формы Гаусса (рис. П.1.2).

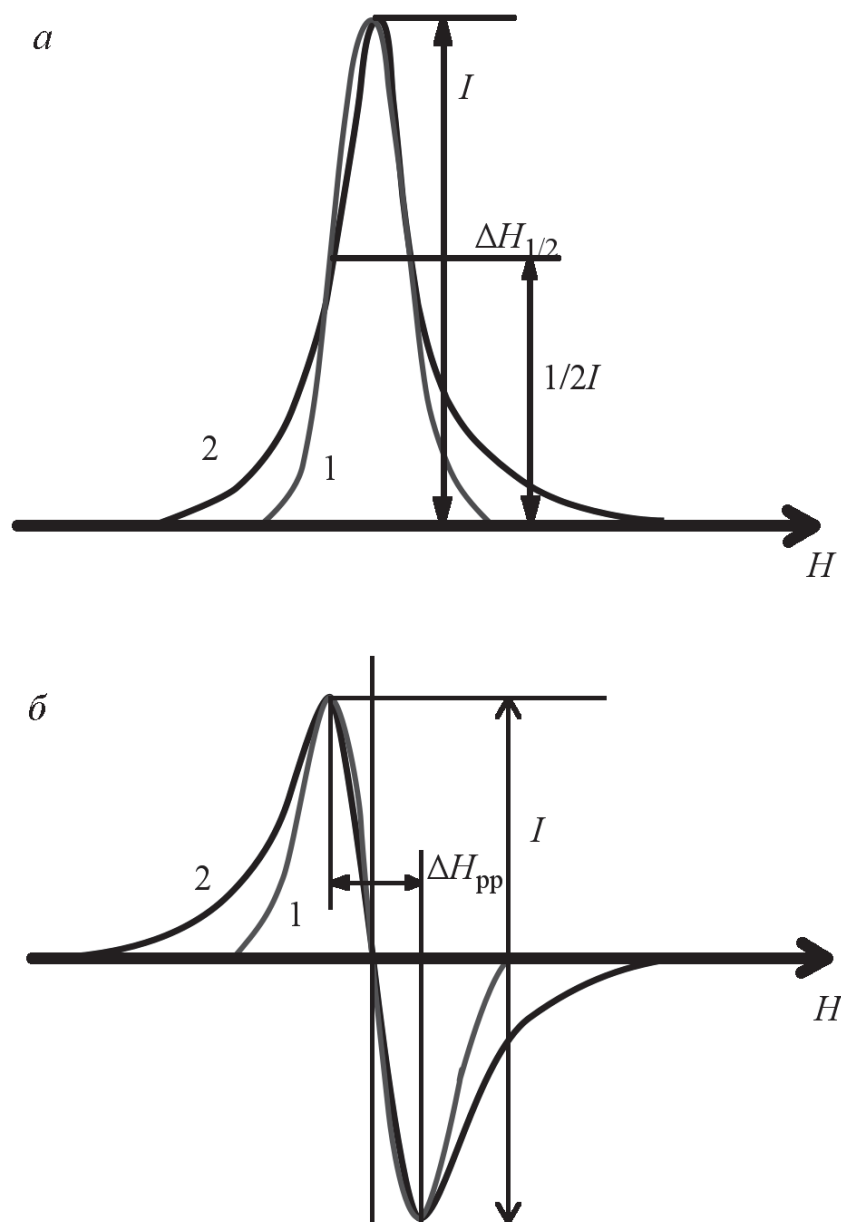


Рис. П.1.2. Лоренцева и гауссова линии с одинаковой шириной поглощения  $\Delta H_{1/2}$  на полувысоте (а) и первые производные лоренцевой и гауссовой линии поглощения с одинаковой шириной  $\Delta H_{pp}$  между точками перегиба (б)

Для аппроксимации экспериментальных спектров необходимо:

- 1) в программе Херг на левой боковой панели находится меню **TASKS – Integration**. В открывшемся меню выбрать операцию **Normalize Spectrum**, которая позволяет скорректировать спектр. Далее выделить левой кнопкой мыши область



интегрирования (**Define region**) и нажать кнопку **Integrate**. Получили линию поглощения;

2) аппроксимировать интегральный спектр гауссианом и лоренцианом, выявить форму линии и определить величину  $\Delta H_{1/2}$ . Отметим, что наглядная демонстрация степени соответствия спектра той или иной форме получается при его простой линеаризации в координатах:

для гауссова пика  $\ln(Y(H) / (H - H_0)) = f((H - H_0)^2)$ ;

для лоренцева пика  $((H - H_0) / Y(H))^{1/2} = f((H - H_0))^2$ .

#### Задание 4

*С использованием эталона, концентрация парамагнитных центров в котором известна, определить концентрацию парамагнитных дефектов в предложенном преподавателем образце.*

Интегральная интенсивность спектра ЭПР определяется площадью под кривой поглощения и может быть получена численным интегрированием пика  $Y(H)$ . Это можно получить следующим образом. В программе Херг на левой боковой панели находится меню **TASKS – Integration**. В открывшемся меню выберите операцию **Normalize Spectrum**, которая позволяет скорректировать спектр. Далее выделите левой кнопкой мыши область интегрирования (**Define region**) и нажмите кнопку **Integrate**. Получили линию поглощения. Чтобы получить площадь под кривой, нужно проинтегрировать еще раз  $Y(H)$  нажав кнопку **Integrate**. Число рядом с кривой и есть интегральная интенсивность.

Поскольку интегральная интенсивность пропорциональна концентрации поглощающих центров, постольку концентрация центров ЭПР в исследуемом образце может быть определена путем сравнения интегральных интенсивностей образца и эталона (концентрация парамагнитной примеси в котором известна) при условии регистрации спектров в одинаковых условиях и при одинаковой настройке чувствительности прибора. В данной лабораторной работе используется эталон, содержащий  $5 \cdot 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>.



## Содержание отчета

1. Название и цель работы, содержание задания.
2. Краткое описание используемого оборудования и упрощенная функциональная схема прибора.
3. Экспериментальные спектры исследуемых образцов и комментарии к результатам измерений.
4. Экспериментально полученные графические зависимости, результаты компьютерной обработки экспериментальных данных.
5. Анализ результатов.
6. Выводы по работе.

## Приложение 2

### Градуировка измерительной шкалы спектрометра

Предполагается, что шкала развертки прибора  $I$ , дел, является линейной по магнитному полю  $H$ , Э, т. е.  $H [\text{Э}] = k I [\text{дел}]$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, Э/дел. Зарегистрировав спектр эталона  $\text{MgO:Mn}^{2+}$ , характеризующегося присутствием шести линий сверхтонкой структуры, можно выразить  $g$ -фактор каждой из линий в виде

$$g_1 = \nu h / (\beta k H_1) \text{ или } g_1 = \nu h / (\beta k I_1); \quad (\text{П.2.1})$$

$$g_2 = \nu h / (\beta k I_2) \quad (\text{П.2.2})$$

и т. д., а  $I_1$ ,  $I_2$  можно соотнести с положением  $x$  каждой линии на развертке самописца с помощью коэффициента пропорциональности  $r$ , дел/мм:

$$I_1 = r(x_{\text{нач}} + \Delta x_1); \quad (\text{П.2.3})$$

$$I_2 = r(x_{\text{нач}} + \Delta x_2), \quad (\text{П.2.4})$$

где  $x_{\text{нач}}$  – координата первой линии в спектре, если считать от нуля координат (т. е. от нуля магнитного поля);  $\Delta x_1$ ,  $\Delta x_2$  – расстояние от точки  $x_{\text{нач}}$  до соответствующих линий спектра.

Уравнения (П.2.1)–(П.2.4) позволяют определить положение первой линии в спектре, мм,

$$x_{\text{нач}} = (g_2 \Delta x_2 - g_1 \Delta x_1) / (g_2 - g_1).$$

Для повышения точности градуировки величина  $x_{\text{нач}}$  определяется по всем парам линий, и полученные значения усредняются. Аппроксимируя экспериментальные шесть точек (найденные по шести линиям спектра эталона), координаты которых равны  $(x_{\text{нач}} + \Delta x_1)$ ,  $(x_{\text{нач}} + \Delta x_1)$ , зависимостью вида  $g(x) = C / x$  (см. рис. П.2.1), с учетом известного значения  $x_{\text{нач}}$  находим значение константы  $C$  спектрометра (см. рисунок).

Коэффициент линейной (в обратных координатах по оси абсцисс) регрессии равен 0,9998.

Согласно уравнениям (П.2.1) и (П.2.3) константа  $C$

$$C = \nu h / (\beta k r).$$

Исключая известную для данной настройки прибора (на которой производится градуировка) величину  $r$  и подставляя значения постоянных  $h$  и  $\beta$ , получаем для спектрометра

$$\nu / k = 1,7622 \cdot 10^8 [\text{Гц} / (\text{Э} / \text{дел})].$$

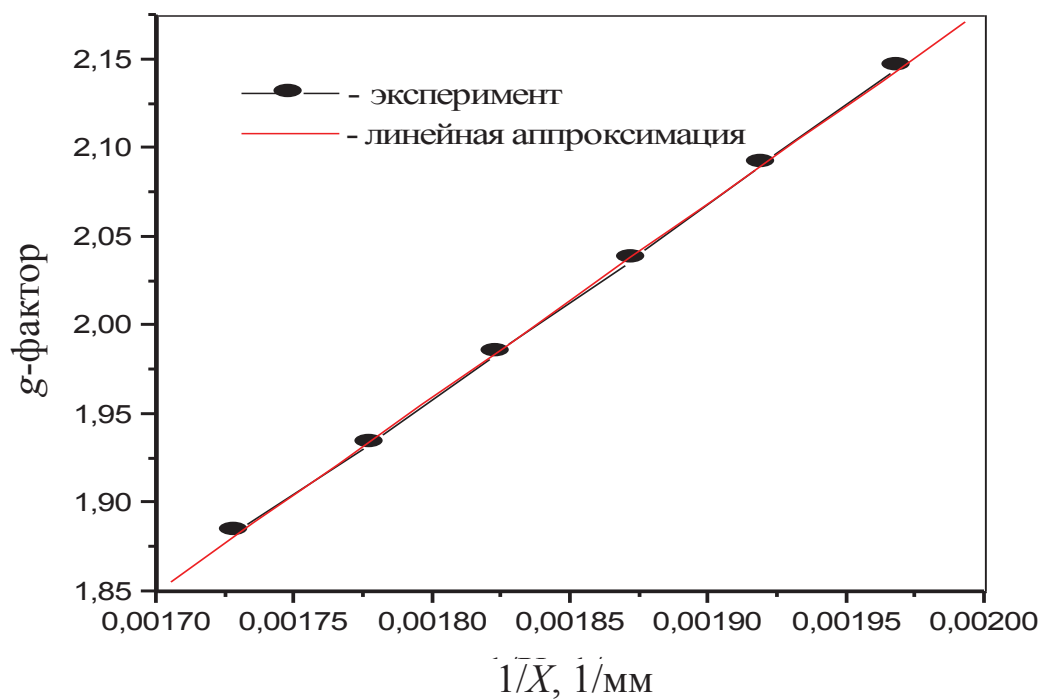


Рис. П.2.1. Аппроксимация экспериментальных точек  
зависимостью вида  $g(x) = C/x$

Данное соотношение позволяет оценивать  $g$ -факторы спектроскопического расщепления сигналов, лежащих в любой области спектра, по уравнениям (П.2.1).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 3  |
| 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ .....   | 4  |
| 1.1. Основные типы дефектов кристаллической решетки .....   | 4  |
| 1.2. Взаимодействие различных видов излучения с веществом.....  | 6  |
| 1.3. Механизмы образования радиационных дефектов.....   | 9  |
| 1.4. Образование дефектов при ионной имплантации.....   | 13 |
| 1.5. Применение ЭПР для исследования радиационных<br>дефектов.....                                      | 17 |
| 1.6. Структура спектров ЭПР .....   | 22 |
| 1.7. Основные параметры спинового гамильтониана .....   | 27 |
| 1.8. Ширина и форма линии парамагнитного поглощения .....   | 34 |
| 1.9. ЭПР в неупорядоченных твердых телах .....  | 35 |
| 1.10. Основные принципы получения спектров ЭПР .....  | 39 |
| 2. УСТРОЙСТВО СПЕКТРОМЕТРА BRUKER E580<br>И ПРОЦЕДУРА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО<br>СПЕКТРА ЭПР ..... | 43 |
| 2.1. Устройство спектрометра .....  | 43 |
| 2.2. Порядок работы на спектрометре Bruker Eleksis E580.....  | 46 |
| КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....  | 54 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....  | 54 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ .....  | 55 |
| Приложение 1 .....  | 55 |
| Приложение 2 .....  | 62 |

